ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1857.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SERIE. — TOME LI.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1857.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR

LES BASES PHOSPHORÉES,

PAR MM. AUG. CAHOURS ET A.-W. HOFMANN.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences de Paris et devant la Société Royale de Londres.

Dans deux Notes publiées par M. Paul Thenard, il y a dix ans environ (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 144, et t. XXV, p. 892) relativement à l'action du chlorure de méthyle sur le phosphure de calcium, ce chimiste démontra la formation d'une série de corps correspondant aux composés que le phosphore forme avec l'hydrogène, dans lesquels ce corps simple se trouvait remplacé par une quantité de méthyle équivalente.

L'un de ces produits, liquide très-infect, fort explosible, spontanément inflammable, correspondant au phosphure

d'hydrogène liquide, paraît occuper dans la série du phosphore la position que le cacodyle occupe parmi les composés arséniés. Il est incolore, légèrement visqueux et bout à 250 degrés. Par exposition à l'air, ce liquide se convertit en un composé fortement acide, cristallisant avec facilité, qui très-probablement est l'analogue de l'acide cacodylique.

Outre ce corps liquide, il se forme dans l'action réciproque du chlorure de méthyle et du phosphure de calcium d'autres produits, et notamment deux substances solides. L'une correspondait, selon M. Paul Thenard, au phosphure d'hydrogène solide, tandis que l'autre, qui forme le produit principal de la réaction, constituait le chlorhydrate d'une base phosphorée volatile, parfaitement définie. D'après sa composition, cette base pouvait être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle l'azote serait remplacé par du phosphore et l'hydrogène par du méthyle. Substituant le chlorure d'éthyle à celui de méthyle, ce chimiste arriva dans la série de l'éthyle à des résultats entièrement semblables qu'il ne fit que mentionner.

A l'époque où M. Paul Thenard se trouvait engagé dans ces recherches, les bases ammoniacales n'étaient pas encore découvertes; rien ne pouvant guider alors dans un sujet qui présentait des difficultés de toute nature, celles-ci durent nécessairement rester fort incomplètes. C'est ce que comprendront sans peine ceux qui, ayant étudié la question, connaissent les difficultés de ces réactions, les dangers auxquels elles exposent et l'odeur terrible que répandent quelques-uns de ces produits.

Les recherches de M. Paul Thenard n'excitèrent pas au moment de leur publication l'intérêt qu'elles méritaient réellement, ce qui tient à ce qu'alors peu de faits se rattachaient à ces nouveaux résultats.

Ce ne fut qu'après la découverte des bases ammoniacales qu'on put comprendre la portée des expériences faites sur les composés phosphorés correspondants et leur donner toute

l'attention dont ils étaient dignes à si juste titre. Ce fut alors que le parallélisme qui existe entre les composés du phosphore et de l'azote, se montrant de la façon la plus manifeste, commença à attirer sérieusement l'attention des chimistes.

Plusieurs années se sont écoulées depuis que M. Paul Thenard a laissé de côté l'étude des corps phosphorés, dont la première connaissance lui est due. L'état imparfait dans lequel se trouvaient ces recherches et la riche et abondante moisson récoltée, depuis cette époque, sur tous les champs adjacents de la science, demandaient une complète révision de ce sujet.

La découverte de la méthylamine, de la diméthylamine, de la triméthylamine et des composés correspondants dans les séries éthylique et amylique, avaient démontré que l'hydrogène de l'ammoniaque peut être remplacé par des molécules binaires, telles que le méthyle, l'éthyle, l'amyle ou le phényle, le nouveau composé présentant tous les caractères basiques de la molécule originelle. La production de la triéthylstilbine et de la triéthylarsine ayant fourni les preuves les plus évidentes que le remplacement total de l'hydrogène dans les hydrures d'antimoine et d'arsenic correspondant à l'ammoniaque donnait naissance à des composés présentant tous les caractères chimiques de ces corps d'une manière remarquable; les dérivés méthylés et éthylés possédant des propriétés basiques presque aussi énergiques que celle de l'ammoniaque elle-même, il restait à voir si le phosphore, qui par ses tendances vient se placer entre l'azote et l'arsenic, se comporterait d'une manière analogue.

Etait-il possible d'effectuer un remplacement partiel ou total de l'hydrogène dans l'hydrogène phosphoré?

De quelle manière l'entrée graduelle des molécules binaires à la place de l'hydrogène modifierait-elle les carac-

tères du produit originel? Telles étaient les questions que nous nous proposions de soumettre à l'expérience.

D'un autre côté, la découverte des bases tétréthylées d'ammonium, bientôt suivie de celle de composés analogues dans les séries de l'antimoine et de l'arsenic, permettait de conclure avec certitude qu'une méthode convenablement appropriée conduirait à la production de dérivés analogues dans la série du phosphore. Le temps était venu de reprendre l'étude des bases phosphorées et de les comparer aux composés correspondants formés par l'azote, l'arsenic et l'antimoine.

Après avoir commencé ces recherches en commun, nous les avons poursuivies chacun de notre côté, ne nous proposant de les livrer à la publicité que lorsqu'elles formeraient un ensemble suffisamment complet; nous allons faire connaître dans les pages suivantes les résultats auxquels nous sommes arrivés.

Nous nous sommes proposé tout d'abord d'obtenir les bases correspondant à l'hydrogène phosphoré, $Ph H^3$, par une méthode analogue à celle dont M. Paul Thenard fit usage. L'expérience de ces dernières années nous suggéra l'idée de remplacer le chlorure de méthyle, qui est gazeux, par l'iodure correspondant, qui, étant liquide, se laisse par suite manier plus facilement, et de substituer au produit désigné sous le nom de *phosphure de chaux*, le composé de phosphore et de sodium obtenu par l'action directe de ces deux éléments.

Par l'application de la chaleur, ces substances agissent l'une sur l'autre avec une grande énergie, produisant des corps combustibles et détonants, de façon que l'expérience n'est pas sans danger et ne doit être tentée que sur de petites quantités de matière à la fois. Souvent les produits de l'opération sont perdus, et lorsque la réaction s'est passée d'une manière tranquille et qu'on a été assez heureux

pour recueillir les produits qui se sont formés, la séparation des principes qui constituent ce mélange très-complexe ne peut s'effectuer qu'avec de grandes difficultés. Nous nous sommes assurés que le produit de l'action de l'iodure de méthyle sur le phosphure de calcium se compose principalement de trois substances distinctes, savoir :

1°. Un liquide très-inflammable qui, d'après quelques analyses, est représenté par la formule

$$Ph\,Me^2,$$

et correspond au cacodyle : ce produit se forme en proportions assez minimes;

2°. Un autre liquide beaucoup plus volatil, moins inflammable, dont la composition est exprimée par la formule

$$Ph\,Me^3,$$

et qui correspond à la triméthylamine et à la triméthylstilbine ;

3°. Enfin un corps solide magnifiquement cristallisé

$$Ph\,Me^4, I,$$

qui, dans la série des combinaisons du phosphore, est l'analogue de l'iodure de tétraméthylammonium.

Nous nous abstiendrons de donner ici la description détaillée des expériences que nous avons faites dans cette direction, parce que, dans nos recherches ultérieures, nous avons complétement abandonné cette méthode. Ce mode de préparation est très-incertain, la séparation des produits formés est entourée d'obstacles presque insurmontables, sans parler des difficultés qu'on éprouve à se procurer le phosphure de sodium pur nécessaire à cette réaction.

En présence de ces faits, nous dûmes donc nous préoccuper de rechercher une méthode qui nous permît d'obtenir les produits que nous désirions soumettre à l'étude, facilement, sans danger, en quantité considérable et dans un état de pureté parfaite. Nous fûmes conduits à penser

que l'action du terchlorure de phosphore sur le zinc méthyle et le zinc éthyle nous permettrait d'atteindre le résultat cherché. L'expérience a pleinement confirmé nos prévisions.

Les observations remarquables du docteur Franckland, relatives à l'action du zinc sur les iodures de méthyle et d'éthyle, à une haute température, sont encore présentes à la mémoire des chimistes.

On sait qu'outre les hydrocarbures méthyle et éthyle, il se forme dans cette réaction du zinc méthyle et du zinc éthyle qui se comportent comme de véritables métaux organiques, comparables par l'intensité de leur pouvoir de combinaison aux éléments électropositifs les plus énergiques.

Dans l'action du chlorure de phosphore sur un métal composé de cette espèce, il devenait extrêmement probable que le chlore s'unirait au zinc pour former un chlorure, tandis que le méthyle ou l'éthyle, prenant la place de cet élément dans le chlorure phosphoreux, devraient former des composés méthyliques et éthyliques en proportions définie

Convaincus, jusqu'à l'évidence, que dans l'action ré proque des corps mis en présence, il devait se former, double décomposition, des composés phosphorés méth ques et éthyliques, correspondant par leur compositio terchlorure de phosphore ainsi que l'expriment les tions suivantes :

$$\mathrm{Ph\,Cl^3 + 3\,(Me\,Zn) = 3\,Zn\,Cl + Ph\,Me^3},$$
$$\mathrm{Ph\,Cl^3 + 3\,(Et\,Zn) = 3\,Zn\,Cl + Ph\,Et^3},$$

nous nous mîmes à l'œuvre, et fûmes assez heu voir se réaliser immédiatement nos espérances.

Les bases $\mathrm{Ph\,Me^3}$ et $\mathrm{Ph\,Et^3}$, que nous proposons sous les noms de *triméthylphosphine* et *triéthyl* demeurent combinées au chlorure de zinc et être facilement séparées au moyen d'une simp avec une lessive de potasse ou de soude. En

sorte, on obtient ces composés sous la forme d'huiles volatiles très-limpides, possédant une odeur forte et toute spéciale, ainsi que des propriétés basiques très-nettes. En suivant cette méthode, on n'éprouve aucune difficulté sérieuse à se procurer ces corps en grande abondance et dans un état de pureté parfaite, de façon à pouvoir examiner aussi complétement que possible leurs propriétés.

Par le détail de nos expériences que nous nous proposons de donner in extenso dans les pages qui vont suivre, nous prouverons de la manière la plus évidente que ce groupe de corps présente les analogies les plus frappantes avec les bases ammoniacales, à tel point, que souvent nous n'aurons qu'à répéter les observations que l'un de nous a publiées, il y a déjà huit ans, sur les dérivés méthylés et éthylés correspondants de l'ammoniaque.

Les expériences qui font l'objet de ce travail ont principalement rapport aux composés méthyliques et éthyliques.

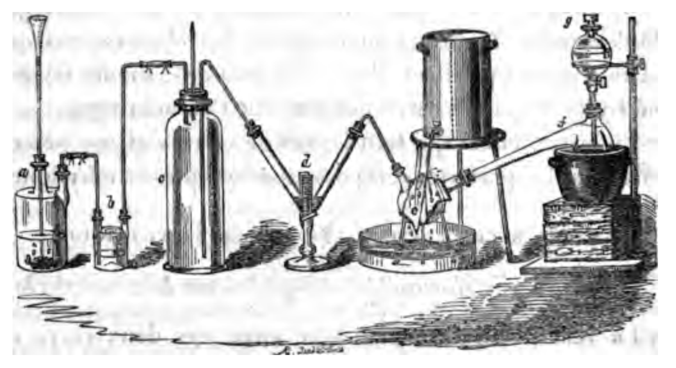
EXPÉRIENCES FAITES DANS LA SÉRIE ÉTHYLIQUE.

Action du terchlorure de phosphore sur le zinc éthyle.

La réaction qui se manifeste entre ces deux corps est très-violente et pourrait occasionner de dangereuses explosions si l'on négligeait de remplir les précautions que nous allons indiquer. La méthode à laquelle nous avons donné la préférence, après plusieurs tentatives, est la suivante.

Une cornue tubulée *f* est fixée à un récipient *e* qu'on relie à un tube d'un assez large diamètre *d* courbé sous un angle d'environ 130 degrés, et faisant l'office de second récipient. La partie courbe de ce tube, qui renferme du terchlorure de phosphore, est mise en communication avec un grand cylindre *c* plein d'acide carbonique sec fourni par un appareil convenable *ab*. Dès que l'acide carbonique a remplacé l'air contenu dans les diverses parties de l'appareil, on ouvre un tube de dégagement, fixé au réservoir qu'on avait tenu

fermé jusqu'alors, au moyen d'un tube en caoutchouc, pour laisser échapper l'acide carbonique dont on maintient le dégagement pendant toute la durée de l'opération. On établit alors la communication entre la tubulure de la cornue et le digesteur en cuivre dans lequel on a produit l'éthylure de zinc. Aussitôt que la cornue est remplie jusqu'au tiers environ de sa capacité de la solution éthérée du zinc-éthyle, on fixe à la même tubulure un petit appareil d'écoulement qui consiste en une boule tubulée *g* se terminant par un tube muni d'un robinet de verre. Cet appareil contient du terchlorure de phosphore.



En ajustant d'une manière appropriée le robinet et en ouvrant ou fermant le bouchon du globe de verre, on peut laisser entrer avec la plus grande exactitude la quantité de liquide nécessaire.

Bien qu'on conduise la réaction aussi lentement que possible et qu'on refroidisse le récipient par des affusions d'eau ou mieux par de la glace, cette réaction est néanmoins tellement violente, que tout l'éther ainsi qu'une grande partie de l'éthylure de zinc passent dans le récipient. Par l'ébullition puissante qui se reproduit périodiquement, une portion de la vapeur est chassée jusque dans le tube courbe ; il en résulterait dès lors une perte considérable d'éthylure de zinc sans la précaution qu'on a de remplir ce tube avec du

terchlorure de phosphore, qui absorbe avidement chaque particule de ce composé.

La colonne liquide montant et descendant dans le tube, d'une manière plus ou moins rapide, régularise la marche de l'appareil si parfaitement, que l'opération qui demande plusieurs heures lorsqu'on travaille avec des quantités de matière un peu considérables, une fois commencée continue d'elle-même. Quelquefois l'absorption est tellement violente, que le terchlorure de phosphore, contenu dans le tube, est aspiré jusque dans le récipient; mais même dans ce cas il n'y a lieu de redouter aucune perte, puisque ce tube est en communication avec le réservoir contenant l'acide carbonique.

Les premières gouttes de terchlorure de phosphore qui tombent dans la solution font entendre un sifflement comparable à celui que produit l'eau qu'on met en contact avec un fer rouge. La réaction, à mesure qu'elle fait des progrès, devient de moins en moins violente, et l'opération se trouve entièrement terminée dès que l'élévation de température n'est plus sensible. On trouve alors dans la cornue, dans le récipient, dans le tube courbe et quelquefois même dans le réservoir d'acide carbonique, deux couches liquides, l'une épaisse, pesante, de couleur paille; l'autre transparente, incolore, mobile, nageant sur la précédente.

Le fluide pesant, combinaison de la base phosphorée avec le chlorure de zinc, se solidifie presque en entier par le refroidissement, mais cette masse visqueuse ne laisse apercevoir aucune trace de structure cristalline. La couche légère est un mélange d'éther avec un excès de terchlorure de phosphore; on peut la séparer facilement de la matière visqueuse après avoir démonté l'appareil, et s'en servir avec avantage dans une seconde opération au lieu de terchlorure de phosphore pur.

Pour séparer la base phosphorée de sa combinaison avec le chlorure de zinc, il suffit d'une simple distillation avec

de la potasse caustique. Pour empêcher la destruction de la cornue à laquelle le composé de zinc adhère très-fortement et la perte d'une matière aussi précieuse, on opère de la manière suivante : On place de l'hydrate de potasse sur le gâteau solide attaché au fond de la cornue, et on laisse tomber de l'eau goutte à goutte dans l'appareil, au moyen du globe d'écoulement dont nous avons parlé plus haut. La chaleur développée pendant cette réaction est suffisante pour volatiliser la base avec la vapeur d'eau qu'on peut condenser à la manière ordinaire. La base qui flotte sur l'eau condensée peut en être séparée facilement à l'aide d'une pipette; on la fait digérer ensuite sur des fragments d'hydrate de potasse, puis on la rectifie dans un courant d'hydrogène sec.

Triéthylphosphine.

Ainsi préparée, la triéthylphosphine se présente sous la forme d'un liquide incolore, transparent, très-mobile et réfractant fortement la lumière. Cette substance est plus légère que l'eau : sa pesanteur spécifique est en effet de 0,812 à la température de 15°,5; elle est insoluble dans l'eau, mais se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son odeur est vive et pénétrante, presque évanouissante, mais n'a cependant rien de désagréable. L'odeur intolérable qui rend si pénible le travail sur les composés phosphorés provient d'autres produits qui se forment en quantités assez considérables, surtout dans la préparation de la base phosphorée, au moyen du phosphure de sodium et de l'iodure d'éthyle. Délayée dans beaucoup d'air, l'odeur de la triéthylphosphine présente la plus grande ressemblance avec celle de l'hyacinthe. Le maniement fréquent de cette substance produit des maux de tête et l'insomnie. Le point d'ébullition de la triéthylphosphine est 127°,5 centigrades sous la pression de $0^{m},744$. Cette détermination fut faite sur une quarantaine de grammes de la substance pure. La distillation de la base phosphorée doit être effectuée

dans un courant d'hydrogène sec, car elle attire l'oxygène avec la plus grande énergie, surtout aux hautes températures. Il est impossible de verser le liquide d'un vase dans un autre sans qu'il s'échauffe d'une manière sensible. Le produit de l'oxydation, formé de cette façon, devient sensible dans la dernière phase de la distillation. Quand la majeure partie de la base est distillée, le mercure du thermomètre s'élève subitement, et avant que la température soit devenue de nouveau stationnaire, le col de la cornue se revêt de magnifiques cristaux entre-croisés, qu'on rencontre souvent même jusque dans le récipient. Ces cristaux sont permanents aussi longtemps qu'on les protége de l'action de l'air humide. Quand on défait l'appareil, on essaye en vain de recueillir les cristaux, la plus petite quantité d'eau les transformant en une huile pesante, soluble dans ce liquide.

Il est évident, d'après cela, que la triéthylphosphine doit toujours contenir une petite quantité de cette substance; en effet, il est impossible d'ouvrir une bouteille, contenant la base, sans en former une petite quantité. Quand on porte la base phosphorée dans un flacon rempli d'oxygène, il se forme immédiatement des vapeurs, le liquide développant quelquefois tant de chaleur, qu'il s'enflamme; le corps brûle alors avec formation de nuages blancs d'acide phosphorique. Si l'on introduit dans un tube à réactif, contenant de l'oxygène, un morceau de papier trempé dans la triéthylphosphine, puis qu'on immerge le tout dans de l'eau chaude, la vapeur de la base phosphorée produit avec l'oxygène un mélange détonant qui fait explosion au bout de quelques instants, avec une très-grande violence. Quand on en verse dans un flacon, contenant du chlore, chaque goutte s'enflamme avec dégagement de pentachlorure de phosphore et d'acide chlorhydrique avec séparation de carbone.

La triéthylphosphine s'unit au brome et à l'iode avec un tel dégagement de chaleur, qu'il en pourrait résul-

ter une inflammation de la masse, si l'on n'avait soin de modérer l'action; dans ce cas on obtient des corps cristallins bien définis. Dans son contact avec le cyanogène, la base phosphorée se change en une masse brune résinoïde.

Si l'on jette dans un tube à réactif, contenant de la triéthylphosphine, un morceau de soufre, la chaleur produite suffit pour le liquéfier; le soufre flotte alors en globules sur la base liquide de la même manière que le sodium flotte sur l'eau, et finit par disparaître. Le liquide ainsi obtenu se solidifie, par le refroidissement, en une masse cristalline magnifique.

L'expérience doit être conduite avec prudence, car la vapeur du composé phosphoré qui s'élève durant la réaction produit généralement une explosion avec l'air contenu dans le vase. Le sélénium produit un phénomène semblable, mais l'action est moins énergique.

Quoique la triéthylphosphine, dans ses relations avec les autres corps, possède tous les caractères d'une base bien définie, elle ne donne cependant pas par elle-même aucune réaction alcaline.

Préparée nouvellement, elle est sans action sur les couleurs végétales, mais, après quelques instants d'exposition à l'air, elle montre une réaction acide de plus en plus marquée; résultat qui tient au produit dont nous avons signalé plus haut la formation.

La triéthylphosphine s'unit lentement aux acides, mais avec un dégagement considérable de chaleur. Avec des acides concentrés, la température s'élève quelquefois tellement, qu'elle détermine l'inflammation du liquide. La plupart de ses sels cristallisent, mais ils sont très-solubles et très-déliquescents.

La composition de la triéthylphosphine peut être établie théoriquement par son mode de formation et par des analogies nombreuses. Toutefois nous avons fait une détermination expérimentale.

Préparés fraîchement et brûlés avec le chromate de plomb, 0g,369 de triéthylphosphine ont fourni 0,8106 d'acide carbonique et 0,4212 d'eau.

La formule

$$C^{12} H^{15} Ph = E^3 Ph$$

conduit aux nombres suivants :

	Calcul.		Expérience.
12 éq. de carbone.........	72	61,01	60,00
15 éq. d'hydrogène........	15	12,71	12,68
1 éq. de phosphore.......	31	26,28	
1 éq. de triéthylphosphine..	118	100,00	

La combustion accuse une petite perte en carbone, mais si l'on se rappelle avec quelle avidité cette base attire l'oxygène et qu'en outre les manipulations relatives à l'analyse s'opèrent dans l'air atmosphérique, on peut s'en rendre facilement compte. C'eût été perdre du temps que de répéter ces expériences, d'autant plus que nous ferons connaître, dans les pages qui suivent, un grand nombre de déterminations analytiques qui, quoique se rapportant à d'autres substances, nous permettent d'inférer, avec une égale certitude, la composition de la base phosphorée.

La triéthylphosphine forme des composés cristallins avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, ainsi qu'avec les acides sulfurique et nitrique. Mais tous ces sels, qui ne peuvent abandonner complétement leur eau qu'à l'aide du dessiccateur, sont peu propres à l'analyse.

La solution chlorhydrique donnant, au contraire, un sel platinique difficilement soluble dans l'eau froide et de plus insoluble dans l'alcool et dans l'éther, conviendra parfaitement pour l'analyse; seulement, en raison de la facilité avec laquelle il se décompose à 100 degrés, on devra le maintenir à une température inférieure dans l'exsiccateur. Ce sel fond en effet bientôt au bain-marie, puis finit par se décomposer entièrement.

La détermination du platine dans les composés phos-

phorés présente des difficultés considérables. Le platine dans ces substances, ne peut pas être dosé de la manière ordinaire, par simple ignition, parce qu'une grande quantité de platine est emportée par la vapeur phosphorée, quelque lenteur et quelque soin qu'on puisse apporter dans la conduite de l'opération.

Malheureusement nous ne découvrîmes ce fait qu'après un grand nombre d'analyses qui, nous ayant donné les résultats les plus discordants, nous avaient fait croire à l'existence de plusieurs chloroplatinates distincts. En chauffant le sel avec un excès considérable de carbonate sodique dans un creuset de porcelaine sur un bain de sable dont on augmente graduellement la température, la détermination réussit toutefois sans difficulté. Le produit résultant de ce traitement étant épuisé par l'eau laisse un résidu de platine qui contient toujours de l'acide silicique dont on peut le débarrasser au moyen de l'eau régale. La dissolution étant soumise à l'évaporation, après la séparation de la silice, puis calcinée, fournit un résultat d'une exactitude parfaite. Cette méthode est tant soit peu longue, mais l'analyse rachète en quelque sorte cette complexité par la détermination simultanée du chlore.

L'analyse de la combinaison du chlorhydrate de triéthylphosphine avec le bichlorure de platine nous a donné le résultat suivant :

0^{gr},2795 de sel de platine ont donné 0,3725 de chlorure d'argent et 0,0855 de platine,

Correspondant à la formule

$$C^{12}H^{16}PhCl, PtCl^2 = E^3PhHCl, PtCl^2.$$

	Calcul.		Expérience.
12 éq. de carbone....	72,0	22,21	»
16 éq. d'hydrogène.....	16,0	4,94	»
1 éq. de phosphore...	31,0	9,56	»
3 éq. de chlore.......	106,5	32,85	32,96
1 éq. de platine......	98,7	30,44	30,59
1 éq. de sel de platine.	324,2	100,00	

Les expériences précédentes fixent d'une manière suffisante la composition de la triéthylphosphine. Ce composé ne diffère, comme on voit, de la triéthylamine qu'en ce que l'azote est remplacé par une quantité de phosphore équivalente. Son analogie parfaite avec ce composé devient des plus évidentes dans la manière dont la base phosphorée se comporte avec les iodures d'éthyle, de méthyle et d'amyle.

La triéthylphosphine se combine, en effet, avec ces substances en formant des sels bien cristallisés et très-caractéristiques, qui peuvent être considérés comme de l'iodure d'ammonium, dans lequel l'azote est remplacé par du phosphore et l'hydrogène par des radicaux alcooliques.

Iodure de phosphéthylium.

Si l'on mélange de la triéthylphosphine avec de l'iodure d'éthyle, il s'établit au bout de quelques moments une vive réaction; le liquide bout avec une grande violence et se solidifie en une masse cristalline blanche.

Si l'on remplace la base pure, par une solution éthérée, les cristaux se forment comme précédemment, mais avec plus de lenteur. Ce nouveau composé est extrêmement soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et complétement insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse cristallise par l'addition d'une solution de potasse, dans laquelle ce composé, de même que les iodures de tétraméthylammonium et de tétréthylammonium, est peu soluble. De l'éther versé dans une solution alcoolique de sel le précipite en poudre cristalline. Si l'on ajoute de l'éther à une solution alcoolique froide, aussi longtemps que le précipité primitivement formé se dissout par l'ébullition, de beaux cristaux bien définis d'iodure se déposent par le refroidissement.

Le mode de formation et l'analyse ne laissent aucun doute sur la nature de ces cristaux; ils contiennent les élé-

ments de 1 équivalent de triéthylphosphine et de 1 équivalent d'iodure d'éthyle :

$$\underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triéthylphosphine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}I}_{\text{Iodide d'éthyle.}} = \underbrace{C^{16}H^{20}PhI.}_{\text{Nouvelle combinaison.}}$$

L'analyse de cette substance nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,743 d'iodure ont donné 0,630 d'iodure d'argent.

II. 0gr,648 d'iodure ont donné 0,555 d'iodure d'argent.

III. 0gr,412 d'iodure ont donné 0,3555 d'iodure d'argent.

On déduit de là pour la quantité d'iode :

I.	II.	III.	Moyenne.
45,82	46,30	46,62	46,25

La formule

$$C^{16}H^{20}PhI = E^{4}PhI$$

demande

	Calcul.		Expérience.
1 éq. du composé phosphoré.	147	53,65	»
1 éq. d'iode.	127	46,35	46,25
1 éq. d'iodure.	274	100,00	

Bien que nous soyons fixés de la manière la plus nette sur la constitution de ces composés, nous éprouvons un certain embarras relativement à leur nomenclature; des termes phosphotétréthylammonium, phosphotétréthylium et phosphéthylium, nous préférons le dernier, qui possède le mérite de la brièveté. Le composé iodure serait donc l'iodure de phosphéthylium.

Hydrate d'oxyde de phosphéthylium.

La séparation de l'iode dans le composé précédent ne présente aucune difficulté; l'oxyde d'argent enlève, en effet, cet élément, même à la température ordinaire : on obtient de la sorte une solution fortement alcaline qui retient une

petite quantité d'argent. Ce liquide, qui n'a pas d'odeur et possède un goût phosphorique amer, séché sur de l'acide sulfurique laisse une masse cristalline et déliquescente, il se sépare en même temps de l'argent sous forme d'un miroir brillant et métallique. La masse redissoute dans l'eau donne un liquide parfaitement incolore exempt d'argent, mais contenant généralement de l'acide carbonique. L'avidité avec laquelle l'oxyde de phosphéthylium attire l'eau et l'acide carbonique nous a empêchés d'analyser ce corps; mais sa formation, la composition de l'iodure correspondant et les analyses des sels platiniques et auriques dont nous parlerons tout à l'heure, garantissent suffisamment la formule

$$C^{16} H^{21} Ph O^{2} = E^{4} Ph O, HO.$$

Dans ses allures avec les autres substances, le corps en question ressemble à l'oxyde de tétréthylammonium; nous renvoyons donc pour tracer son histoire à la description détaillée donnée par l'un de nous dans un Mémoire précédent. (*Annales de Chimie et de Physique.*) La solution d'oxyde de phosphéthylium présente toutes les réactions d'une solution de potasse.

Les précipités d'alumine et de protoxyde de zinc se dissolvent cependant moins facilement dans un excès du composé phosphoré. L'action de la chaleur sur ce composé donne lieu à une transformation particulière et fort remarquable sur laquelle nous reviendrons avec détails.

L'oxyde de phosphéthylium produit des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique.

Tous ces composés possèdent le caractère déliquescent de l'oxyde. Comme ce dernier, ils sont solubles dans l'alcool. Ils sont pour la plupart insolubles dans l'éther.

La solution chlorhydrique donne avec le bichlorure de platine et le terchlorure d'or des précipités difficilement solubles qui conviennent parfaitement pour l'analyse.

Chlorure de phosphéthylium et bichlorure de platine.

Le précipité orangé pâle qui se forme quand on ajoute du bichlorure de platine à une solution moyennement concentrée du chlorure, se dissout avec difficulté, mais sans décomposition, dans l'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et peut être séché à 100 degrés centigrades sans éprouver de décomposition.

I. $0^{gr},1108$ du sel platinique, fondu avec le carbonate sodique, ont donné 0,135 de chlorure d'argent et 0,0305 de platine.

II. $0^{gr},5510$ du sel platinique, traité d'une manière semblable, ont donné 0,6710 de chlorure d'argent.

III $0^{gr},5535$ de sel platinique ont donné 0,1547 de platine.

IV. $0^{gr},3180$ ont donné 0,089 de platine.

La formule

$$C^{16}H^{20}PhCl, PtCl^2 = E^4PhCl, PtCl^2$$

demande

	Théorie.	
1 équiv. de phosphéthylium..	147,0	41,75
3 équiv. de chlore.........	106,5	30,23
1 équiv. de platine.........	98,7	28,02
1 équiv. de sel de platine....	352,2	100,00

	Expériences.			
	I.	II.	III.	IV.
3 éq. de chlore........	30,14	30,12	»	»
1 éq. de platine........	27,53	»	27,95	27,98

Chlorure de phosphéthylium et perchlorure d'or.

Le précipité cristallin obtenu en mêlant les deux solutions se sépare de l'eau bouillante en aiguilles brillantes d'un jaune d'or.

$0^{gr},317$ du sel d'or seché à 100 degrés centigrades ont donné après l'ignition 0,1275 d'or.

Cette analyse conduit à la formule

$$C^{16} H^{20} Ph Cl, Au Cl^3 = E^4 Ph Cl, Au Cl^3,$$

comme le démontre la comparaison suivante :

	Calcul.		Expérience.
1 éq. de phosphéthylium..	147	30,25	»
4 éq. de chlore..........	142	29,22	»
1 éq. d'or..............	197	40,53	40,22
1 éq. de sel d'or.........	486	100,00	

Action de la chaleur sur l'oxyde de phosphéthylium.

Le changement que l'oxyde de tétréthylammonium subit sous l'influence de la chaleur est bien connu des chimistes. Ce corps se sépare en gaz oléfiant, eau et triéthylamine, ainsi que l'établit l'équation suivante :

$$E^4 NO, HO = C^4 H^4 + 2 HO + E^3 N.$$

Nous supposions que l'oxyde de phosphéthylium éprouverait, dans cette circonstance, une transformation analogue, mais l'expérience a prouvé que ce corps subit une décomposition différente.

En soumettant à la distillation de l'oxyde de phosphéthylium fraîchement préparé, il ne passe en premier lieu que de l'eau, mais aussitôt que la solution a atteint un certain degré de concentration, il se produit une effervescence subite avec dégagement d'un gaz inflammable qui peut être recueilli sur l'eau. Ce gaz contient du carbone et de l'hydrogène, mais pas de phosphore. L'eau bromée ne l'absorbe pas par un contact même prolongé. Cette expérience prouve que le gaz ne peut contenir de l'éthylène, et nous pouvons en déduire avec la même certitude l'absence de tous les hydrocarbures de la famille $C^n H^n$. Le dégagement de gaz cesse bien avant que le liquide contenu dans la cornue soit distillé. Dès que le dégagement de gaz cesse de se manifester, la distillation s'arrête presque subitement et ne

reprend qu'à une température supérieure à 200 degrés centigrades. Un liquide visqueux, presque inodore, distille en même temps que la température s'élève graduellement et se fixe à 240 degrés. Ce qui distille se solidifie généralement dans le col de la cornue en une masse cristalline radiée. En fondant cette masse au moyen d'une lampe à esprit-de-vin, et recueillant le liquide dans un récipient, celui-ci se solidifie quelquefois instantanément par le refroidissement, cependant il reste souvent liquide pendant des mois. Ce corps est extrêmement déliquescent; un cristal exposé à l'air pendant quelques secondes se liquéfie entièrement. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, de même dans l'alcool; il l'est beaucoup moins dans l'éther.

La solution aqueuse est précipitée par la potasse; ce composé se sépare, alors, en gouttelettes huileuses incolores, qui restent liquides même après une concentration considérable et qui se redissolvent rapidement quand on étend la solution potassique avec une petite quantité d'eau. Les acides dissolvent de même l'huile avec facilité.

Il est évident, à première vue, que le corps dont nous venons d'esquisser l'histoire est identique avec le produit formé par l'action de l'air sur la triéthylphosphine. Une comparaison soigneusement faite des propriétés des deux corps prouve leur identité de la manière la plus complète. On démontre, de plus, facilement que le corps est un produit d'oxydation. En faisant bouillir, en effet, la triéthylphosphine avec de l'acide nitrique moyennement concentré, puis ajoutant de la potasse à la liqueur concentrée, les gouttes huileuses si caractéristiques se séparent immédiatement pour disparaître de nouveau par l'addition de l'eau. A la température ordinaire, l'oxyde de mercure est sans action sur la triéthylphosphine; mais vient-on à chauffer doucement le mélange, il se dégage une quantité considérable de chaleur, du mercure métallique devient libre, tandis qu'il se sépare une substance huileuse, qui possède tous les carac-

tères du nouveau composé, quelquefois même il se sublime en cristaux radiés, recouvrant la partie la plus froide du vase. Avec l'oxyde d'argent, on observe exactement les mêmes phénomènes. Chauffée avec du sodium, la combinaison cristalline reproduit de la triéthylphosphine.

Il est difficile d'obtenir ce corps dans un état propre à l'analyse. Il n'est pas altéré par l'hydrate de potasse solide, mais en distillant ensemble les deux substances, la partie condensée contient néanmoins une certaine quantité d'humidité, l'hydrate de potasse abandonnant toujours une petite proportion d'eau à la température à laquelle s'opère la distillation.

Si l'on sépare la masse cristalline de la potasse avant la distillation, elle attire tant d'humidité pendant la manipulation, que, même après la distillation, elle n'est qu'en partie cristallisée. La distillation avec l'acide phosphorique donne un produit parfaitement sec et solide, toutefois malheureusement une portion de la substance est décomposée avec séparation de phosphore ce qui le rend impropre à l'analyse. Nous n'avons pas, non plus, réussi à engager cette substance dans des composés nettement cristallins; le nitrate d'argent, le bichlorure de platine et plusieurs autres réactifs furent essayés en vain. Il est évident que la préparation de ce corps, à l'état de pureté, est entourée de difficultés assez grandes. Ces difficultés auraient certainement pu être surmontées, mais nous croyons que les combinaisons de la triéthylphosphine avec le soufre et le sélénium, qui seront décrites d'une manière plus minutieuse, nous permettra de déduire la composition de cet oxyde d'une manière tout aussi certaine que nous ne pourrions le conclure de l'analyse elle-même. L'examen des composés bien définis fournis par le soufre et de sélénium, conduisant aux formules

$$C^{12} H^{15} Ph S^{2} = E^{3} Ph S^{2}$$

et

$$C^{12} H^{15} Ph Se^{2} = E^{3} Ph Se^{2}$$

démontre suffisamment que le corps en question est le bioxyde correspondant, que c'est une combinaison de triéthylphosphine avec 2 équivalents d'oxygène, $C^{12}H^{15}PhO^{2}=E^{3}PhO^{2}$, déduction qui de plus est corroborée par l'existence de combinaisons analogues dans les séries antimonique et arsénique :

$$C^{12}H^{15}SbO^{2} = E^{3}SbO^{2}$$

et

$$C^{12}H^{15}AsO^{2} = E^{3}AsO^{2}.$$

La formation d'un tel oxyde par la distillation de l'oxyde de phosphéthylium est facile à comprendre, en admettant que l'hydrocarbure dégagé simultanément consiste en hydrure d'éthyle, hypothèse qui s'accorde avec les caractères généraux que nous avons reconnus à ce gaz :

$$\underbrace{E^{4}PhO, HO}_{\text{Hydrate oxyde de phosphéthylium.}} = \underbrace{E^{3}PhO^{2}}_{\text{Bioxyde de triéthylphosphine.}} + \underbrace{EH}_{\text{Hydrate d'éthyle.}}$$

Nous aurions aimé pouvoir établir cette équation par quelques nombres analytiques, mais, après quelques essais inutiles dans le but d'obtenir la substance à l'état de pureté, nous avons été obligés d'en abandonner l'idée. La préparation d'une quantité considérable d'oxyde de phosphéthylium est même une opération longue, laborieuse et coûteuse; à ces empêchements nombreux il s'ajoute une autre difficulté qui, au premier coup d'œil, paraît tout à fait énigmatique. Dans certaines conditions, en effet, la distillation de l'oxyde de phosphéthylium donne peu ou point de gaz inflammable, en même temps la formation du bioxyde cristallin cesse entièrement ou du moins celui-ci n'apparaît plus qu'en très-petite quantité. Nous nous sommes convaincus que les choses se passent toujours ainsi quand la solution alcaline, par son exposition à l'air, a attiré une quantité considérable d'acide carbonique. Au lieu d'hydrure d'éthyle et de bioxyde de triéthylphosphine, on obtient,

dans ce cas, la base phosphorée elle-même en même temps qu'un autre corps liquide entièrement exempt de phosphore. En dissolvant la partie distillée dans l'éther, fixant la triéthylphosphine par le soufre, puis évaporant l'éther, il reste un liquide aromatique inflammable qui flotte sur l'eau. Nous n'avions que quelques gouttes de cette huile à notre disposition, ce qui éloigna l'idée d'une analyse. Néanmoins nous ne croyons pas nous tromper en considérant ce liquide comme du carbonate d'éthyle, c'est du moins ce qui résulte d'un examen comparatif de notre produit avec cette substance. L'équation suivante rend du reste parfaitement compte de ce dédoublement :

$$\underbrace{E^4\,Ph\,CO^3}_{\text{Carbonate de phosphéthylium.}} = \underbrace{E^3\,Ph}_{\text{Triéthyl-phosphine.}} + \underbrace{E\,CO^3}_{\text{Carbonate d'éthyle.}}$$

Bichlorure, bibromure et bi-iodure de triéthylphosphine.

Quand on traite le bioxyde de triéthylphosphine par les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, il se convertit immédiatement dans les composés correspondants de chlore, de brome et d'iode qui se rapprochent beaucoup de l'oxyde dans leurs propriétés générales. Ce sont des liquides qui finissent par se solidifier à l'aide d'une exposition prolongée sous l'exsiccateur; les cristaux fondent à 100 degrés centigrades, et commencent à se volatiliser à cette température quoique le point d'ébullition soit très-élevé. Les composés de triéthylphosphine avec le chlore, le brome et l'iode peuvent aussi se préparer par l'action directe de ces corps, en solution aqueuse ou alcoolique, sur la base phosphorée elle-même; mais cette méthode ne donne que des produits difficiles à purifier. Ces produits, aussi bien que les composés salins formés par l'oxyde de triéthylphosphine avec les acides sulfurique et nitrique qui, sous le dessiccateur, se solidifient graduellement en une masse semi-cristalline, n'ont que légèrement attiré notre attention, la

formation si nette des corps sulfurés et séléniurés nous ayant permis de nous former des idées précises touchant le caractère chimique de ces composés en général.

Bisulfide de triéthylphosphine.

Nous avons décrit précédemment d'une manière assez détaillée les phénomènes remarquables qui accompagnent la combinaison de la triéthylphosphine avec le soufre pour qu'il soit inutile d'y revenir. Ce composé s'obtient pareillement en distillant la triéthylphosphine avec du cinabre qui, dans cette réaction, se réduit à l'état de sous-sulfure ou même de mercure métallique; l'oxyde traité par l'acide sulfhydrique ou le sulfure d'ammonium ne donne pas naissance à ce composé.

La meilleure manière de préparer ce corps est la suivante. On introduit par petites portions de la fleur de soufre dans une solution éthérée de la base phosphorée. Le liquide, après chaque addition, produit une effervescence et le soufre disparaît; aussitôt que quelques particules de soufre non dissoutes indiquent la fin de la réaction, on cesse l'addition du soufre, on évapore l'éther, et l'on sépare au moyen de l'eau bouillante le mélange de soufre libre et de bisulfure de triéthylphosphine.

Par un refroidissement gradué, le liquide dépose cette substance sous la forme de cristaux d'une pureté parfaite; ce composé sulfuré est un des plus beaux produits qui nous soit tombé sous les yeux dans le cours de nos recherches. Son pouvoir de cristallisation est tel, qu'en faisant refroidir lentement la solution, on peut obtenir des cristaux magnifiques, même dans un tube à réactif, la colonne liquide est alors traversée par une masse d'aiguilles verticales de 4 à 5 pouces de longueur. La différence de solubilité de ce corps, dans l'eau froide ou bouillante, est très-grande. A la température ordinaire, ce liquide n'en retient qu'une quantité très-faible en solution. En ajoutant une substance alcaline à la

solution froide, le mélange se trouble aussitôt et dépose, après quelques instants, de petits cristaux. Le composé sulfuré ressemble, sous ce rapport, au bioxyde correspondant, qui est également moins soluble dans une solution alcaline que dans l'eau pure. Le phénomène devient encore plus marqué si l'on ajoute de la potasse à une solution aqueuse de sulfure saturée à chaud; il se sépare alors instantanément en gouttes huileuses limpides qui se solidifient rapidement, en masses sphériques formées de cristaux aiguillés, par le refroidissement du liquide. Le composé se dissout en plus forte proportion dans l'alcool et dans l'éther et cristallise de ces milieux, mais moins parfaitement que dans l'eau. La solubilité dans le sulfure de carbone est presque illimitée, mais il cristallise mal par sa séparation de ce véhicule.

Le point de fusion du sulfure de triéthylphosphine est à 94 degrés, il se solidifie à 88°,6; chauffé au-dessus de 100 degrés, le sulfure se volatilise en émettant une vapeur blanche d'une odeur sulfureuse désagréable, peu sensible à la température ordinaire. Quand on chauffe cette substance avec une quantité d'eau insuffisante pour opérer sa dissolution, le sulfure nage à la surface et forme une huile transparente qui se volatilise avec la vapeur d'eau.

La solution de bisulfure est sans action sur les couleurs végétales. Ce composé paraît néanmoins posséder une disposition basique très-faible. Il se dissout, en effet, plus facilement dans l'acide chlorhydrique concentré que dans l'eau; cette solution donne avec le bichlorure de platine un précipité jaune qui ne tarde pas à prendre une apparence résineuse, se décomposant facilement avec séparation de sulfure de platine, de manière que nous n'avons pu l'analyser. Le composé sulfuré se dissout aussi dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique concentré le décompose, et même avec une sorte de détonation si l'on fait usage d'acide fumant. La solution aqueuse de bisulfure n'éprouve aucun changement par l'addition de l'acétate de plomb, ainsi que par

celle des azotates d'argent et de protoxyde de mercure, même à la température de 100 degrés. D'un autre côté, une solution alcoolique du même corps est immédiatement décomposée par ces sels avec séparation de sulfure de plomb, d'argent ou de mercure. Le liquide filtré contient maintenant l'oxyde de triéthylphosphine, soit libre, soit sous la forme d'acétate ou de nitrate, et peut être facilement séparé de la dissolution par l'addition d'un alcali. Chauffé avec du sodium, ce bisulfure se réduit en produisant du sulfure sodique et de la triéthylphosphine.

Le bisulfide de triéthylphosphine présente la composition

$$C^{12} H^{15} Ph S^2 = E^3 Ph S^2,$$

ainsi qu'il résulte des déterminations suivantes :

I. 0^{gr},1355 de la substance brûlée avec un mélange de chlorure de sodium et de chlorate de potasse ont donné 0,2190 de sulfate de baryte.

II. 0^{gr},4007 de même substance ont donné 0,623 de sulfate.

	Calcul.	
1 équiv. de triéthylphosphine.	118	78,67
2 équiv. de soufre.........	32	21,33
1 équiv. de bisulfure........	150	100,00

	Expériences.		
	I.	II.	Moyenne.
1 équiv. de triéthylphosphine.	»	»	»
2 équiv. de soufre..........	22,14	21,35	21,74

La formation du bisulfure est si facile et les propriétés de ce corps sont tellement caractéristiques, que nous avons souvent eu recours aux fleurs de soufre pour reconnaître la triéthylphosphine.

Biséléniure de triéthylphosphine.

Quand on fait réagir le sélénium sur la triéthylphosphine, on voit se reproduire les phénomènes décrits dans

le paragraphe précédent, mais, comme on pouvait le soupçonner, avec une intensité beaucoup moindre.

Le composé séléniuré cristallise de sa dissolution aqueuse avec la même facilité que le composé sulfuré, mais celle-ci subit une décomposition partielle au contact de l'atmosphère. Les cristaux secs s'altèrent également à l'air, quoique plus lentement, et prennent une teinte rougeâtre. Le point de fusion du séléniure est de 112 degrés, il se volatilise parfaitement en se décomposant toutefois en partie; l'analyse assigne à ce composé la formule

$$C^{12} H^{15} Ph Se^2 = E^3 Ph Se^2.$$

Dans l'analyse de ce corps, nous nous sommes servis de la facile décomposition qu'éprouve sa solution alcoolique, par l'action du nitrate d'argent.

0gr,378 de substance ont donné 0,557 de séléniure d'argent.

	Calcul.		Expérience.
1 éq. de triéthylphosphine.	118	59,9	»
2 éq. de sélénium........	79	40,1	39,45
1 éq. de séléniure.......	197	100,0	

Afin de développer plus complétement l'histoire des bases phosphorées, nous avons cru devoir examiner les composés formés par l'action des iodures de méthyle et d'amyle sur la triéthylphosphine; mais, comme le produit de ces réactions ressemble en tout point aux composés éthyliques iodurés, nous n'avons ici à mentionner, en quelque sorte, que les résultats analytiques.

Iodure de phosphométhyltriéthylium.

En traitant la triéthylphosphine par l'iodure de méthyle, on voit se reproduire tous les phénomènes que nous avons mentionnés dans l'expérience analogue avec l'iodure d'éthyle. La réaction est encore plus violente, de sorte que, si on n'ajoutait pas d'éther, une portion de la matière

pourrait se perdre par projection en raison de l'ébullition explosive du liquide. Les cristaux ainsi obtenus possèdent une composition qu'on peut représenter par la formule

$$C^{14} H^{18} Ph I = (Me E^3) Ph I.$$

$0^{gr},544$ d'iodure desséché à 100 degrés ont donné 0,491 d'iodure d'argent.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphométhyltriéthylium..	133	51,15	»
1 éq. d'iode....................	127	48,85	48,77
1 éq. d'iodure..................	260	100,00	

En faisant bouillir la dissolution de ce composé, qui possède toutes les propriétés de la combinaison éthylique, avec l'oxyde d'argent, on obtient une solution fortement alcaline d'oxyde de phosphométhyltriéthylium. La solution traitée par l'acide chlorhydrique et mélangée avec du bichlorure platinique, donne un magnifique sel jaune-orangé, qui cristallise en octaèdres bien définis, dans lesquels prédominent les faces du cube. Ce sel, qui est insoluble dans l'alcool et l'éther, peut être recristallisé dans l'eau bouillante, sans éprouver de décomposition. L'analyse assigne à ce produit la formule

$$C^{14} H^{18} Ph Cl, Pt Cl^2 = (Me E^3) Ph Cl, Pt Cl^2.$$

$0^{gr},4297$ oe sel de platine chauffé avec du carbonate sodique ont donné 0,551 de chlorure d'argent et 0,127 de platine.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphométhyltriéthylium.	133,0	39,20	»
3 éq. de chlore....	106,5	31,49	31,72
1 éq. de platine................	98,7	29,31	29,55
1 éq. de sel de platine...........	338,2	100,00	

Iodure de phosphamyltriéthylium.

L'iodure d'amyle n'agit que lentement sur la base phosphorée ; par un mélange des deux substances dans l'éther,

on obtient, après quelques jours, un dépôt de cristaux magnifiques qui peuvent être purifiés par solution dans l'alcool et reprécipitation par l'éther. L'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^{22}H^{26}PhI = (E^3Cl)PhI.$$

$0^{gr},557$ d'iodure ont donné 0,432 d'iodure d'argent.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphamyltriéthylium..	189	59,80	»
1 éq. d'iode..................	127	40,20	40,45
1 éq. d'iodure...............	316	100,00	

En traitant ce composé par l'oxyde d'argent, on obtient l'oxyde de phosphamyltriéthylium avec toutes les propriétés caractéristiques des composés de cette classe.

Le chlorure correspondant dépose par l'addition du bichlorure de platine un superbe sel qui cristallise en prismes terminés par des plans droits; ce sel est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais assez soluble dans l'eau. L'analyse de ce composé conduit à la formule

$$C^{22}H^{26}PhCl, PtCl^2 = (E^3 Amyl) PhCl, PtCl^2.$$

$0^{gr},3494$ de sel de platine ont donné 0,3873 de chlorure d'argent et 0,0880 de platine.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphamyltriéthylium.	189,0	47,94	»
3 éq. de chlore..............	106,5	27,02	27,42
1 éq. de platine.............	98,7	25,04	25,18
1 éq. de sel de platine......	394,2	100,00	

Action de la chaleur sur l'oxyde de phosphamyltriéthylium.

Soumet-on le composé précédent à l'action de la chaleur, on voit bientôt se dégager un gaz inflammable, tandis qu'il

distille un liquide dont le point d'ébullition se fixe à 280 degrés environ, et qui doit selon toute probabilité correspondre au bioxyde de triéthylphosphine. Il n'y a que deux hypothèses à faire en effet, relativement à la décomposition de l'oxyde de phosphamyltriéthylium, où il doit se produire de l'hydrure d'amyle et du bioxyde d'éthylphosphine ou de l'hydrure d'éthyle, et par suite une combinaison correspondante à ce produit, et n'en différant qu'en ce que 1 équivalent d'éthyle se trouverait remplacé par 1 équivalent d'amyle, combinaison dont la composition devrait nécessairement être exprimée par la formule

$$(E^2\ \mathrm{Amyl})\ Ph\ ,\ O^2.$$

Le point d'ébullition plus élevé du liquide distillé d'une part, et de l'autre la manière dont se comporte le composé correspondant dans la série de l'azote, c'est-à-dire l'oxyde d'amyltriéthylammonium qui, dans cette circonstance, donne de l'eau, du gaz oléfiant et de la diéthylamylamine semblent assez indiquer qu'il se produit dans le cas présent une combinaison correspondante. Le gaz inflammable serait alors de l'hydrure d'éthyle, et la transformation de l'oxyde de phosphamyltriéthylium, sous l'influence de la chaleur, serait représentée par l'équation

$$(E^3\ \mathrm{Amyl})\ PO,\ NO = (E^2\ \mathrm{Amyl})\ PO^2 + EH.$$

L'analyse du produit distillé n'ayant point été faite, nous ne saurions affirmer, malgré les probabilités, que ce produit possède la composition indiquée.

EXPÉRIENCES DANS LA SÉRIE MÉTHYLIQUE.

Les expériences que nous avons rapportées dans les paragraphes précédents suffiraient pour nous permettre d'établir dès à présent un tableau représentant la composition des bases phosphorées appartenant aux différentes séries alcooliques. En nous fondant sur les analogies si étroites

qui existent entre les bases ammoniéthylées et celles qui dérivent du méthyle et de l'amyle, nous aurions pu tracer en quelque sorte à priori l'histoire de la triméthylphosphine; néanmoins nous avons répété dans la série du méthyle toutes les expériences que nous avions faites dans la série de l'éthyle. Nous allons les faire connaître dans les pages qui suivent en en abrégeant autant que possible la description, et ne nous attachant qu'aux données analytiques.

Triméthylphosphine.

Nous avons préparé ce corps remarquable à l'aide du procédé que nous avons si minutieusement décrit pour la préparation de la base éthylique. Le méthylure de zinc et le terchlorure de phosphore fournissent par leur réaction une combinaison de chlorure de zinc et de triméthylphosphine, d'où on peut extraire la base par l'action de la potasse. Toutes les précautions que nous avons indiquées pour la préparation de la combinaison éthylique sont encore plus nécessaires pour le composé méthylique, puisque le méthylure de zinc attire encore plus avidement l'oxygène que l'éthylure de zinc. Le courant d'acide carbonique doit être maintenu pendant toute la durée de la réaction. L'intensité avec laquelle le zinc-méthyle décompose le terchlorure de phosphore, n'est pas inférieure à la réaction violente qui a lieu entre la baryte caustique et l'acide sulfurique anhydre. Le mélange ne peut donc être fait trop soigneusement. En chassant la triméthylphosphine du composé zincique, au moyen de la potasse, il est absolument nécessaire de refroidir par la glace, en raison de la volatilité de ce corps qui est bien supérieure à celle de la base éthylique. La distillation doit s'effectuer dans un courant de gaz hydrogène, qu'on fait arriver lentement dans l'appareil; autrement, quelle que soit la perfection avec laquelle on refroidit, une quantité considérable du corps serait entraînée par le gaz et

par suite perdue, sans compter la diffusion de l'odeur presque intolérable de la base méthylique.

La triméthylphosphine est un liquide transparent, incolore, très-mobile et d'une odeur impossible à décrire. Il réfracte puissamment la lumière. Sa pesanteur spécifique est plus forte que celle de l'eau dans laquelle il est insoluble; le point d'ébullition du liquide est entre 40 et 42 degrés, ce qui s'accorde avec l'observation de M. Paul Thenard. La triméthylphosphine attire avec plus d'avidité l'oxygène que le composé éthylique correspondant. Au contact de l'air, il émet des fumées blanches et quelquefois s'enflamme. En distillant la base méthylique même, fraîchement préparée, le col de la cornue se recouvre dans la dernière phase de l'opération d'une assez grande quantité de magnifiques cristaux entre-croisés, parfaitement semblables à ceux qu'on obtient dans la préparation de la base éthylique. Ces cristaux peuvent être facilement obtenus en grande quantité, en exposant la base méthylique à un courant d'air atmosphérique sec. Il est presque inutile de dire que ces cristaux sont le bioxyde de triméthylphosphine. Avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium et enfin avec les acides, la base méthylique donne exactement les réactions de la base éthylique; celles-ci s'effectuent toutefois plus rapidement et avec plus d'énergie.

Nous nous sommes assurés de l'identité de la triméthylphosphine préparée par l'action réciproque du terchlorure de phosphore et du méthylure de zinc au moyen de l'analyse du sel platinique.

Chlorhydrate de triméthylphosphine et chlorure platinique.

La solution de la base méthylique dans l'acide chlorhydrique donne, avec le bichlorure de platine, un sel jaune-orange cristallisant avec difficulté, qui se décompose comme le composé éthylique à 100 degrés. Pour les besoins de l'ana-

lyse, le corps fut séché sous l'exsiccateur. Sa composition est représentée par la formule

$$C^6 H^9 Ph H Cl Pt Cl^2 = Me^3 Ph H Cl, Pt Cl^2.$$

$0^{gr},4021$ de sel de platine ont donné 0,1402 de platine.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de triméthylphosphine.	76,0	26,94	»
1 éq. d'acide chlorhydrique..	36,5	12,93	»
2 éq. de chlore............	71,0	25,16	»
1 éq. de platine........ ...	98,7	34,97	34,86
1 éq. de sel de platine	282,2	100,00	

Iodure de phosphométhylium.

Masse blanche et cristalline obtenue par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution éthérée de triméthylphosphine. Ce composé, qui peut facilement cristalliser dans l'alcool, est le plus beau corps de la série. Préparé nouvellement, il possède l'aspect argenté de la naphtaline sublimée. Exposé au contact de l'air, il s'altère graduellement et prend une teinte légèrement rougeâtre.

La composition de ce corps est représentée par la formule

$$C^8 H^{12} Ph I = Me^4 Ph I.$$

$0^{gr},5455$ d'iodure ont donné 0,5870 d'iodure d'argent.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphométhylium.	91	41,75	»
1 éq. d'iode.............	127	58,25	58,14
1 éq. d'iodure......... ..	218	100,00	

En traitant la solution d'iodure par de l'oxyde d'argent, on obtient une solution très-caustique qui renferme de l'oxyde de phosphométhylium.

Chlorure de phosphométhylium et bichlorure de platine.

Quand on mélange une solution de l'oxyde précédent dans l'acide chlorhydrique avec du bichlorure de platine, on obtient un sel insoluble dans l'alcool et l'éther, mais cristallisant d'une solution aqueuse bouillante en beaux octaèdres. L'analyse assigne à ce produit la formule

$$C^4 H^{12} Ph Cl, Pt Cl^2 = Me^4 Ph Cl, Pt Cl^2.$$

0gr,6365 de sel de platine ont donné 0,2120 de platine.

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphométhylium.	91,0	30,73	»
3 éq. de chlore.	106,5	35,95	»
1 éq. de platine.	98,7	33,32	33,30
1 éq. de sel de platine.	296,2	100,00	

Chlorure de phosphométhylium et terchlorure d'or.

La préparation et les propriétés de ce corps sont exactement semblables à celles du composé éthylique. La combustion de ce sel fournit les résultats suivants:

0gr,3545 de sel d'or desséché à 100 degrés ont donné 0,1630 d'or.

D'où l'on déduit la formule

$$C^4 H^{12} Ph Cl, Au Cl^3 = Me^4 Ph Cl, Au Cl^3,$$

qui demande les valeurs suivantes :

	Calcul.		Expér.
1 éq. de phosphométhylium.	91	21,17	»
4 éq. de chlore.	142	33,02	»
1 éq. d'or.	197	45,81	45,98
1 éq. de sel d'or.	430	100,00	

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'OXYDE DE PHOSPHOMÉTHYLIUM.

Bioxyde de triméthylphosphine.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'oxyde de phosphométhylium, on voit se reproduire des phénomènes identiques à ceux que nous avons décrits, relativement à l'oxyde de phosphéthylium. On observe la formation d'un liquide volatil dont le point d'ébullition est bien supérieur à celui de la triméthylphosphine, et qui n'est autre que le bioxyde; il se dégage en outre un gaz dans lequel on reconnaît toutes les propriétés de l'hydrure de méthyle (gaz des marais). Cette réaction s'explique facilement au moyen de l'équation :

$$\underbrace{Me^4\,Ph\,O,\,HO}_{\text{Oxyde de phosphométhylium.}} = \underbrace{Me^3\,Ph\,O^2}_{\text{Bioxyde de triméthylphosphine.}} + \underbrace{Me\,H}_{\text{Hydrure de méthyle.}}$$

Nous avons déjà fait mention de la formation du bioxyde par l'action de l'oxygène sur la triméthylphosphine.

Bisulfure et biséléniure de triméthylphosphine.

Ces composés ressemblent aux composés éthyliques correspondants; ils n'en diffèrent, comme on devait s'y attendre, qu'en ce qu'ils sont plus solubles et plus volatils. Le composé sulfuré cristallise d'une solution aqueuse concentrée en beaux prismes à quatre pans massifs et bien définis, qui fondent à 105 degrés; le composé sélénié cristallise exactement comme le corps éthylé correspondant. Son point de fusion est 84 degrés. Exposé au contact avec l'air, ce composé noircit assez rapidement avec séparation de sélénium. Dans cette décomposition, l'odeur caractéristique du mésitylène se fait sentir; nous n'avons pas cru devoir recourir à l'analyse pour assigner à ces composés la composition

$$C^6\,H^9\,Ph\,S^2 = Me^3\,Ph\,S^2,$$
$$C^6\,H^9\,Ph\,Se^2 = Me^3\,Ph\,Se^2.$$

Le chlore, le brome et l'iode se comportent à l'égard de la triméthylphosphine de la même manière qu'avec la triéthylphosphine. Les composés ainsi formés sont, selon toute probabilité, représentés par les formules

$$C^6 H^9 Ph, Cl^2.$$
$$C^6 H^9 Ph, Br^2.$$
$$C^6 H^9 Ph, I^2.$$

Nous terminerons le plus brièvement possible l'histoire de la triméthylphosphine, en examinant l'action qu'exercent sur elle les iodures d'éthyle et d'amyle.

Iodure de phosphéthyltriméthylium.

Ce composé se forme rapidement par l'action de l'iodure d'éthyle sur une solution éthérée de la base méthylique; il cristallise parfaitement d'une solution alcoolique bouillante. L'analyse lui assigne la formule

$$C^{10} H^{14} Ph I = (Me^3 E) Ph I.$$

$0^{gr},4435$ d'iodure ont donné 0,441 d'iodure d'argent.

D'où :

	Calcul.		Expér.
1 éq. d'éthyltriméthylium.	105	45,24	»
1 éq. d'iode.	127	54,76	53,67
1 éq. d'iodure.	232	100,00	

Chlorure de phosphéthyltriméthylium et bichlorure de platine.

En traitant l'iodure précédent par l'oxyde d'argent on obtient une solution caustique de la base qui donne, par l'addition de l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, un sel jaune insoluble dans l'alcool et l'éther, mais se déposant d'une solution aqueuse bouillante en octaèdres magnifiques.

$0^{gr},5095$ de sel de platine ont donné 0,700 de chlorure d'argent et 0,1616 de platine.

La formule

$$C^{10} H^{14} Ph Cl, Pt Cl^2 = (Me^3 E) Ph Cl, Pt Cl^2$$

demande :

	Calcul.		Expér.
1 éq. d'éthyltriméthylium.	105,0	33,86	»
3 éq. de chlorure.......	106,5	34,33	33,95
1 éq. de platine.........	98,7	31,81	31,72
1 éq. de sel de platine...	310,2	100,00	

Iodure de phosphamyltriméthylium.

Les solutions éthérées des deux composés déposent lentement ce corps. Il est extrêmement soluble dans l'eau ; pour donner une idée de cette solubilité, nous dirons que lorsque la solution éthérée de la base et l'iodure d'amyle contiennent la moindre trace d'eau, le sel se sépare sous la forme d'un sirop qui ne se solidifie que graduellement. Séparé lentement d'une des solutions alcooliques, il cristallise en aiguilles, quoique avec difficulté ; sa composition, qui est identique à celle de l'iodure de phosphéthylium, est exprimée par la formule

$$C^{16} H^{20} Ph I = (Me^3 Amyl) Ph I.$$

0gr,5495 d'iodure ont donné 0,4700 d'iodure d'argent.

	Calcul.		Expér.
1 éq. d'amyltriméthylium.	147	53,65	»
1 éq. d'iode...........	127	46,35	46,22
1 éq. d'iodure.........	274	100,00	

Chlorure de phosphamyltriméthylium et bichlorure de platine.

L'oxyde séparé de l'iodure par l'action de l'oxyde d'argent donne, par l'addition de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine, un sel très-soluble qui se sépare d'une solution aqueuse bouillante, sous la forme d'aiguilles magnifiques.

L'analyse de ce sel nous a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},8275$ de sel de platine ont donné 1,009 de chlorure d'argent et 0,231 de platine.

II. $0^{gr},2455$ de sel de platine ont donné 0,301 de chlorure d'argent.

Résultats qui, traduits en centièmes, s'accordent avec la formule

$$C^{16} H^{20} Ph, Cl, Pt Cl^2 = (Me^3 Amyl) Ph, Cl, Pt Cl^2,$$

qui exige les valeurs :

	Calcul.		Expériences. I.	Expériences. II.
1 éq. d'amyltriméthylium.	147,0	41,74	»	»
3 éq. de chlore	106,5	30,24	30,16	30,33
1 éq. de platine.	98,7	28,02	27,91	»
1 éq. de sel de platine. . .	352,2	100,00		

L'analyse de ce sel, qui se fait remarquer comme tous ceux des bases tétraméthylées, tétréthylées, etc., par sa belle cristallisation, termine la partie expérimentale de nos recherches.

Afin de bien faire saisir l'ensemble de ce travail, qui nous a demandé beaucoup de temps et offert d'assez grandes difficultés, nous allons donner un tableau synoptique des diverses substances que nous avons examinées.

Série méthylique.

hylphosphine...	$C^6 H^9 Ph$;	$Me^3 Ph$;
ydrate...... ..	$C^6 H^9 Ph, HCl$;	$Me^3 Ph, HCl$;
platine........	$C^6 H^9 Ph, HCl, PtCl^2$;	$Me^3 Ph, HCl, PtCl^2$;
e de triméthyl-phine........	$C^6 H^9 Ph, O^2$;	$Me^3 Ph, O^2$;
re............	$C^6 H^9 Ph, S^2$;	$Me^3 Ph, S^2$;
iure..........	$C^6 H^9 Ph, Se^2$;	$Me^3 Ph, Se^2$;
de phosphomé-um...........	$C^8 H^{12} PhI$;	$Me^4 PhI$;
tinique.......	$C^8 H^{12} PhCl, PtCl^2$;	$Me^4 PhCl, PtCl^2$;
ique..........	$C^8 H^{12} PhCl, Au^2Cl^3$;	$Me^4 PhCl, Au^2Cl^3$;
de phosphéthyl-éthylium......	$C^{10} H^{14} PhI$;	$(Me^3 Et) PhI$;
tinique........	$C^{10} H^{14} PhCl, PtCl^2$;	$(Me^3 Et) PhCl, PtCl^2$;
de phosphamyl-éthylium.......	$C^{16} H^{20} PhI$;	$(Me^3 Amyl) PhI$;
tinique........	$C^{16} H^{20} PhCl, PtCl^2$.	$(Me^3 Amyl) PtCl, PtCl^2$.

Série éthylique.

lphosphine....	$C^{12} H^{15} Ph$;	$Et^3 Ph$;
ydrate.........	$C^{12} H^{15} Ph, HCl$;	$Et^3 Ph, HCl$;
platine..	$C^{12} H^{15} Ph, HCl, PtCl^2$;	$Et^3 Ph, HCl, PtCl^2$;
e.......... ..	$C^{12} H^{15} Ph, O^2$;	$Et^3 Ph O^2$;
re............	$C^{12} H^{15} Ph S^2$;	$Et^3 Ph, S^2$;
iure........ .	$C^{12} H^{15} Ph Se^2$;	$Et^3 Ph Se^2$;
de phosphéthy-.............	$C^{16} H^{20} PhI$;	$Et^4 Ph, I$;
tinique........	$C^{16} H^{20} PhCl, PtCl^2$;	$Et^4 PhCl, PtCl^2$;
ique...	$C^{16} H^{20} PhCl, Au^2Cl^3$;	$Et^4 PhCl, Au^2Cl^3$;
de phosphomé-riéthylium.....	$C^{14} H^{18} PhI$;	$(Et^3 Me) PhI$;
tinique........	$C^{14} H^{18} PhCl, PtCl^2$;	$(Et^3 Me) PhCl, PtCl^2$;
de phosphamyl-hylium........	$C^{22} H^{26} PhI$;	$(Et^3 Amyl) PhI$;
tinique.......	$C^{22} H^{26} PhCl, PtCl^2$.	$(Et^3 Amyl) PhCl, PtCl^2$.

Si l'on jette un coup d'œil attentif sur les nombreux composés qui font l'objet de ce Mémoire, et dont nous avons donné dans les pages qui précèdent une analyse succincte, on observe qu'il existe les analogies les plus étroites entre ces substances et les termes correspondants dans les séries de l'azote, de l'arsenic et de l'antimoine. Que nous considérions ces corps au point de vue de la composition ou que nous les examinions sous le rapport des propriétés, on ne peut se méprendre sur le parallélisme parfait qui existe entre eux; mêmes formules, même mode de combinaison, mêmes décompositions.

Cette analogie se manifeste plus particulièrement dans les composés appartenant au type ammonium. Dans ces corps remarquables, l'azote, l'arsenic, le phosphore et l'antimoine, paraissent jouer absolument le même rôle. C'est principalement dans les oxydes de ces métaux composés que l'analogie de composition conduit à une identité presque parfaite dans les propriétés qu'on peut suivre dans presque toutes les directions, au moyen de l'étude des réactions de ces corps. Nous ne supposerions jamais dans des composés ayant des propriétés aussi semblables, la présence d'éléments aussi dissemblables que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine. On pourrait même confondre tous ces composés avec la potasse et la soude, qui les surpasse à peine en énergie alcaline. Seulement la décomposition des oxydes hydratés sous l'influence de la chaleur distingue les dérivés de l'azote des termes correspondants des séries du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Si d'un autre côté nous regardons les composés appartenant au type ammoniaque, nous remarquons que les caractères électropositifs de ces substances croissent en intensité depuis les composés de l'azote jusqu'aux composés de l'antimoine. En effet, la triméthylamine et la triéthylamine ne se combinent pas à l'oxygène, au chlore, au brome, au soufre, etc., propriété que les termes cor-

respondants des séries du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine possèdent d'une manière si éminente. La triéthylamine s'unit seulement aux acides donnant des composés appartenant au type ammonium qu'on peut représenter par les formules

$E^3 N, H Cl.$
$E^3 N, H SO^4.$
$E^3 N, H NO^6.$

Les combinaisons correspondantes dans les séries de l'arsenic et de l'antimoine n'existent pas, du moins on n'a pas réussi jusqu'à présent à les préparer. La triéthylarsine et la triéthylstibine se combinent directement à l'oxygène, au chlore, au soufre en engendrant des combinaisons dont la composition est exprimée par les formules

$E^3 As, O^2.$	$E^3 Sb, O^2.$
$E^3 As, Cl^2.$	$E^3 Sb, Cl^2.$
$E^3 As, S^2.$	$E^3 Sb, S^2.$

Dans la série phosphorique, les deux classes sont représentées; non-seulement, en effet, la triéthylphosphine forme des corps analogues aux sels de triéthylamine, mais encore des termes correspondants aux composés de triéthylarsine et de triéthylstibine. Nous avons en premier lieu les termes

$E^3 Ph, H Cl.$
$E^3 Ph, H SO^4.$
$E^3 Ph, H NO^6.$

et en second lieu des composés de la formule

$E^3 Ph, O^2.$
$E^3 Ph, Cl^2.$
$E^3 Ph, S^2.$

Il résulte évidemment des observations précédentes que les composés phosphorés tiennent le milieu entre les composés azotés dérivés de l'ammoniaque d'une part, et les séries correspondantes de l'arsenic et d'antimoine de l'autre. Néanmoins on ne peut nier que la série de phosphore n'ait

plus de tendance à se rapprocher de celles de l'arsenic et de l'antimoine que du groupe azote. Ceci n'a rien qui doive surprendre si nous considérons les analogies intimes qui existent entre le phosphore et l'arsenic dans d'autres directions. Ainsi le phosphore et l'arsenic forment tous deux des acides polybasiques bien définis. Les acides de l'antimoine ont encore été trop peu étudiés pour qu'il soit possible d'en tirer aucune déduction, mais les acides de l'azote, qui ont été mieux examinés, ont été reconnus comme étant des acides monobasiques. En outre, les poids des équivalents de ces corps présentent des différences très-considérables, et celui du phosphore se trouvant placé pour ainsi dire comme intermédiaire entre celui de l'azote et celui de l'arsenic, on comprend que les composés phosphorés dont nous avons tracé l'histoire doivent participer à certains égards des propriétés des combinaisons azotées et des combinaisons arséniées.

Si nous considérons maintenant les combinaisons de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine avec l'hydrogène, nous avons quatre composés

$$H^3N, \quad H^3Ph, \quad H^3As, \quad H^3Sb,$$

qui présentent le parallélisme le plus parfait au point de vue de la composition, mais dont les propriétés offrent des différences essentielles.

C'est ainsi que, tandis que l'ammoniaque est un alcali puissant, l'hydrogène phosphoré s'unit seulement aux acides bromhydrique et iodhydrique, et que dans les hydrogènes arséniés et antimoniés, le pouvoir de se combiner aux acides a complétement disparu. Dans ces composés hydrogénés, la gradation des propriétés est même bien plus marquée que dans les dérivés triméthylés et triéthylés. En effet, en comparant les points extrêmes de la série, l'ammoniaque et l'hydrogène antimonié, nous ne pouvons manquer d'être frappés de la différence de propriétés qui, à pre-

mière vue, paraît limiter l'analogie de ces deux composés à un simple parallélisme de composition.

Dans les dérivés méthyliques et éthyliques de ces composés, les caractères chimiques convergent tellement, que la gradation n'est presque plus perceptible.

Ainsi le fait de la substitution à l'hydrogène de certains groupements binaires (méthyle, éthyle, etc.), tend à rapprocher ces composés et à leur donner un caractère commun. Dans la triéthylamine, les propriétés basiques de l'ammoniaque se trouvent conservées avec des intensités au moins égales; la triéthylphosphine présente des caractères basiques dont le phosphore d'hydrogène correspondant est dépourvu. Quant à la triéthylarsine et à la triéthylstilbine, elles ne présentent pas de caractères basiques par elles-mêmes, c'est-à-dire qu'elles sont incapables de former directement des combinaisons avec les acides; mais ces corps qui fonctionnent à la manière de véritables radicaux, possèdent une grande aptitude à s'unir à l'oxygène et à donner naissance à de véritables oxydes correspondant aux oxydes métalliques, susceptibles comme eux de saturer les acides les plus énergiques.

Dans les composés de la forme

$$H^4 N, \quad H^4 Ph, \quad H^4 As, \quad H^4 Sb,$$

le remplacement total de l'hydrogène par des groupements binaires, tels que les précédents, donne naissance à des résultats bien plus curieux encore, car celui-ci détermine la formation de composés doués de l'analogie la plus parfaite, les fonctions chimiques de ces composés présentant l'identité la plus absolue sous tous les rapports.

Nous ne saurions terminer ce Mémoire sans reconnaître l'assistance habile et intelligente que nous avons reçue dans ces longues recherches de M. le docteur A. Leibius dans les expériences, et de MM. W. Perkins et Ch. Hoffmann dans la préparation des composés que nous avons étudiés.

SUBSTITUTIONS INVERSES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

Les chimistes ont appris à remplacer l'hydrogène par le chlore, par le brome et par l'iode dans les substances organiques; mais ils ne peuvent encore résoudre que dans un petit nombre de cas particuliers le problème inverse, qui consiste à régénérer le composé primitif au moyen du composé transformé.

Quatre procédés principaux ont été employés dans ce but.

1. M. Melsens a changé l'acide chloracétique, $C^4HCl^3O^4$, en aide acétique, $C^4H^4O^4$, et le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, en gaz des marais, C^2H^4, par l'action simultanée de l'eau et de l'amalgame de potassium; mais cette transformation n'a pas réussi vis-à-vis des dérivés chlorés de l'éther chlorhydrique. L'emploi de l'amalgame de potassium ne paraît convenable que vis-à-vis des corps chlorés d'une décomposition assez facile; dans les autres cas, son action s'exerce sur l'eau d'une manière exclusive.

2. M. Kolbe a également remplacé par l'hydrogène le chlore de l'acide chloracétique; il opérait au moyen de la pile, le zinc étant employé comme électrode. Il a, par le même procédé, opéré une substitution semblable dans une série fort curieuse d'acides particuliers qui dérivent de l'action du chlore sur le sulfure de carbone. Observons que la pile ne peut agir que sur des composés solubles dans l'eau ou dans un liquide conducteur.

3. Les éthers iodhydriques, C^4H^5I, C^2H^3I, C^6H^5I, attaqués par le zinc ou par le sodium, à une haute température, perdent leur iode sans substitution, et fournissent les carbures désignés sous le nom d'éthyle, C^4H^5, de méthyle, C^2H^3, d'allyle, C^6H^5, etc. Mais si l'on opère avec le zinc en pré-

sence de l'eau, il se forme des carbures particuliers dans lesquels l'iode de l'éther iodhydrique se trouve remplacé par de l'hydrogène : hydrure d'éthyle, C^4H^6; gaz des marais, C^2H^4; propylène, C^6H^6; c'est l'exemple le plus étendu de substitution inverse que l'on connaisse : cette méthode est due aux travaux de M. Frankland.

4. Dans les recherches sur le propylène iodé que j'ai réalisées en commun avec M. de Luca, j'ai remplacé l'iode par l'hydrogène à l'aide d'un procédé particulier, qui est devenu le germe du présent travail. Ce procédé consiste à faire réagir sur le propylène iodé, C^6H^5I, le mercure et l'acide chlorhydrique simultanément, d'où résulte, même à froid, la formation du propylène, C^6H^6, de l'iodure de mercure et du chlorure de mercure, tous corps dont aucun ne prendrait naissance à froid sous l'influence des agents ci-dessus employés deux à deux; mais ils résultent du concours de plusieurs affinités, s'appuyant les unes sur les autres, à peu près comme les chlorures de silicium ou de bore se produisent dans la réaction simultanée du chlore, du charbon, et des acides borique ou silicique, lesquels, pris deux à deux, n'exercent aucune action réciproque.

Les faits précédents comprennent tous les exemples connus de substitution inverse; on peut juger combien ils sont limités et restreints à des cas presque toujours individuels. Mes expériences relatives à la synthèse des carbures d'hydrogène m'ont conduit à étudier d'une manière plus générale les substitutions inverses; dans tous les cas où j'ai tenté l'expérience, j'ai réussi par des moyens divers, soit à remplacer par l'hydrogène le chlore, l'iode et particulièrement le brome dans les carbures modifiés par substitution, soit à régénérer les carbures primitifs, après qu'ils ont subi l'action des corps halogènes.

Les procédés que j'ai employés reposent tantôt sur l'emploi de l'hydrogène libre à une haute température, tantôt sur le concours de deux affinités simultanées équivalentes à

l'emploi de l'hydrogène naissant. Dans ce dernier cas, le temps est un élément essentiel du phénomène.

I. — *Hydrogène libre.*

L'hydrogène libre s'unit au chlore des chlorures de carbone vers la température du rouge sombre; en même temps le carbure d'hydrogène correspondant au chlorure de carbone mis en expérience se trouve régénéré. Une portion sensible est détruite sous l'influence de la chaleur, mais une portion résiste et peut être recueillie. Ce procédé ne s'applique évidemment qu'aux substances très-stables; mais par-là même il convient aux composés dans lesquels tout l'hydrogène a pu être remplacé par du chlore, phénomène qui atteste une grande stabilité, et dans le carbure primitif et dans le chlorure de carbone qui en dérive.

Cette expérience s'exécute en vaporisant la substance chlorée dans un courant d'hydrogène, et dirigeant le tout dans un tube de verre vert, rempli de pierre ponce et chauffé à une température comprise entre le rouge sombre et le rouge vif, selon les circonstances.

Dans ces conditions, le protochlorure de carbone, C^4Cl^4, et le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, fournissent une proportion considérable de gaz oléfiant, C^4H^4 :

$$C^4Cl^4 + 8H = C^4H^4 + 4HCl;$$
$$C^4Cl^6 + 10H = C^4H^4 + 6HCl.$$

Ce gaz oléfiant a été condensé dans du brome, afin de l'isoler de l'excès d'hydrogène auquel il était mélangé; puis on l'a régénéré de son bromure par des procédés qui seront décrits tout à l'heure.

Le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, a produit du gaz des marais, C^2H^4, et du gaz oléfiant. Le gaz des marais résulte d'une substitution inverse :

$$C^2Cl^4 + 8H = C^2H^4 + 4HCl.$$

Quant au gaz oléfiant, il paraît tirer son origine de la

décomposition bien connue en vertu de laquelle le perchlorure de carbone chauffé au rouge se sépare en chlore et protochlorure :

$$2\,C^2Cl^6 = C^4Cl^4 + 4\,Cl.$$

Le chlorure de carbone, $C^{20}Cl^8$ (naphtaline perchlorée), a reproduit de la naphtaline, $C^{20}H^8$:

$$C^{20}Cl^8 + 16\,H = C^{20}H^8 + 8\,H\,Cl.$$

Cette régénération de la naphtaline ne s'opère bien qu'au rouge vif. A une température plus basse, une partie du composé chloré traverse les tubes sans s'altérer. La même observation s'applique au corps suivant.

Le chlorure de Julin $(C^2Cl)^x$ a produit une grande quantité d'un corps cristallisé, présentant les caractères de la naphtaline ; aucun carbure gazeux ne s'est formé simultanément en proportion sensible. Par cette propriété, aussi bien que par son odeur et par sa fixité relative, le chlorure de Julin me paraît devoir être éloigné de la série du gaz oléfiant à laquelle on l'a réuni jusqu'à présent, et rapproché de la naphtaline. C'est probablement un chlorure de naphtaline perchlorée : $C^{20}Cl^{10} = C^{20}Cl^8 + Cl^2$. Résultat fort curieux, si on le rapproche de l'origine du chlorure de Julin. Ce corps, en effet, doué d'une grande stabilité, paraît être l'un des produits ultimes de la décomposition des chlorures de carbone, à peu près comme la naphtaline est l'un des produits ultimes de la décomposition des hydrures de carbone. Cette conclusion s'accorde avec les idées de substitution qui impliquent une certaine analogie de groupement entre les deux séries de composés.

Le chlorure de Julin, le perchlorure, le sesquichlorure et le protochlorure de carbone employés dans les expériences ci-dessus avaient été préparés par le procédé de M. Kolbe, au moyen du chlore et du sulfure de carbone. Les résultats précédents fournissent donc un nouveau

moyen pour préparer le gaz oléfiant, le gaz des marais et la naphtaline au moyen des corps simples qui les constituent.

II. — *Hydrogène naissant.*

J'exposerai d'abord les faits relatifs aux bromures d'éthylène, de propylène, etc., puis je passerai à divers autres composés. Ce sont les premiers corps qui m'ont conduit aux études dont j'expose ici les résultats. Voici comment :

1. Ayant isolé sous forme de bromures les carbures d'hydrogène alcooliques recueillis au sein des mélanges gazeux les plus complexes, j'ai fait des essais très-variés pour régénérer chacun des carbures engagés dans la combinaison, afin d'en confirmer l'existence en l'étudiant séparément. La description succincte de ces essais pourra jeter quelque jour sur la nature des actions que l'on doit employer vis-à-vis des matières organiques.

J'ai d'abord tenté l'emploi des métaux isolés, tels que le sodium, le fer, le zinc, le mercure; mais ces corps chauffés à 100, à 200, à 300 degrés avec le bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, par exemple, ne régénèrent pas de gaz oléfiant, C^4H^4, en proportion notable; tout au plus forment-ils de l'éthylène monobromé, C^4H^3Br.

Dès lors j'ai dû recourir à l'action de l'hydrogène naissant. Le zinc chauffé avec de l'eau et du bromure d'éthylène à 300 degrés, régénère du gaz oléfiant; mais la substitution est d'ordinaire incomplète, et de plus le gaz est mêlé avec une grande quantité d'hydrogène libre, ce qui rend dangereuse l'ouverture des tubes dans lesquels on a réalisé l'expérience. L'hydrogène libre est dû à la décomposition de l'eau par le zinc, décomposition produite en même temps que la réaction que l'on veut obtenir, et indépendamment de cette réaction même. Cette indépendance des deux phénomènes est une circonstance défavorable; elle s'oppose souvent à une substitution complète, la décomposition de

l'eau se trouvant terminée avant la décomposition du composé bromé. Aussi me suis-je adressé de préférence aux métaux qui ne décomposent pas l'eau par eux-mêmes, mais qui m'ont semblé propres à la décomposer par affinité complexe, avec le concours simultané du bromure d'éthylène.

Le mercure, essayé tout d'abord, a dû être rejeté. En présence de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, il n'agit guère au-dessous de 300 degrés, et à cette température, il donne lieu à des matières noires et à une destruction compliquée.

L'étain, le plomb, le cuivre, ont été alors essayés, tantôt avec l'eau, tantôt avec la potasse, tantôt avec l'acide chlorhydrique. Ces deux derniers agents donnent lieu à des substitutions incomplètes, probablement par les mêmes raisons indiquées ci-dessus à l'occasion du zinc; quant à l'eau, elle ne réussit bien qu'en présence du cuivre.

Le bromure d'éthylène, chauffé à 275 degrés avec de l'eau et du cuivre, perd son brome et fournit du gaz oléfiant, mélangé avec une certaine proportion d'hydrogène et avec de petites quantités d'oxyde de carbone et d'hydrure d'éthyle. Mais cette réaction est extrêmement lente, elle ne devient complète qu'au bout de trente ou quarante heures de contact des matières à 275 degrés. J'ai cherché à la rendre plus rapide en tirant parti de l'instabilité bien connue de l'iodure d'éthylène. J'ai pensé que si l'on se plaçait dans des conditions telles que ce composé tendît à se former, on réaliserait plus aisément la régénération du gaz oléfiant. A cet objet, j'ai fait réagir simultanément à 275 degrés le bromure d'éthylène, le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium; l'affinité toute spéciale de l'iode pour le cuivre devait encore concourir au résultat.

Dans ces conditions, en effet, la réaction est complète au bout de douze à quinze heures; elle donne naissance à du gaz oléfiant, mélangé avec un peu d'hydrure d'éthyle et le plus souvent avec de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et même de l'acide carbonique. Ces derniers gaz résultent d'une

décomposition spéciale, éprouvée par une portion du bromure d'éthylène ; leur présence, aussi bien que les faits qui vont suivre, prouve que la réaction est un peu plus compliquée que ne l'indiquent les considérations qui précèdent ; toutefois ces considérations représentent le sens général du phénomène.

Après avoir réalisé ces expériences, j'essayai quels résultats produirait la suppression du cuivre : je fis réagir à 275 degrés un mélange de bromure d'éthylène, d'eau et d'iodure de potassium, et je reconnus que le bromure d'éthylène était encore décomposé avec mise en liberté d'une portion de l'iode de l'iodure de potassium ; seulement le gaz produit consistait surtout en hydrure d'éthyle, C^4H^6, mélangé avec une proportion variable de gaz oléfiant, d'acide carbonique, et souvent d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Ainsi, sous l'influence de l'eau et de l'iodure de potassium, le brome du bromure d'éthylène se trouve remplacé par de l'hydrogène, résultat singulier, mais qui semble dû à des causes analogues à celles qui agissent dans les réactions précédentes. Une portion du composé organique lui-même remplace le cuivre et s'oxyde aux dépens de l'eau, comme l'atteste la formation de l'acide carbonique ; en même temps l'eau décomposée fournit de l'hydrogène naissant qui enlève le brome et se substitue à lui dans le reste du bromure d'éthylène. L'iodure de potassium servirait d'intermédiaire à ce double phénomène, en vertu de sa tendance à éprouver une double décomposition avec le bromure d'éthylène : d'où résulte de l'iode libre, lequel tend à agir à la fois sur les deux éléments de l'eau, et par suite à oxyder d'une part, à hydrogéner de l'autre le composé organique. Quelle que soit la valeur de ces explications, la transformation du bromure d'éthylène en hydrure par la réaction simultanée de l'iodure de potassium et de l'eau à 275 degrés n'en est pas moins un fait d'observation.

Je crois utile de donner quelques détails sur les manipu-

lations à l'aide desquelles on peut réaliser ces diverses expériences.

Dans un tube de verre vert d'une capacité égale à 100 ou 150 centimètres cubes et fermé par un bout, on introduit :

1°. Huit à dix grammes d'iodure de potassium pulvérisé ;

2°. Une ampoule renfermant 1 à 2 grammes de bromure d'éthylène et fermée à la lampe ;

3°. Une ampoule renfermant 1 à 2 grammes d'eau et fermée à la lampe ;

4°. Une quantité suffisante de cuivre laminé en feuilles très-minces. Cette quantité dépend de l'épaisseur du cuivre, lequel n'agit guère que par sa surface.

Cela fait, on effile avec précaution le tube à la lampe, de façon à produire à son extrémité ouverte un renflement entre deux parties capillaires. Tout ce travail doit être fait de façon à ne diminuer nulle part le rapport entre l'épaisseur du tube et son diamètre intérieur, mais plutôt de façon à l'augmenter.

On adapte à l'aide d'un caoutchouc le renflement avec un tube de plomb communiquant avec une machine pneumatique, et on fait le vide aussi exactement que possible ; puis on ferme à la lampe le tube dans l'effilure comprise entre le renflement et la partie principale. Cette fermeture doit se faire en conservant une pointe aussi fine que possible, pour permettre d'ouvrir plus tard le tube sans danger.

On agite vivement le tube, de façon à briser les ampoules et à mélanger les substances qu'il renferme ; puis on l'introduit dans un tube de fer à tête vissée et on le chauffe au bain d'huile à 275 degrés pendant douze à quinze heures (1). Cette température ne doit pas être notablement dépassée, sous peine de destruction partielle des carbures d'hydrogène.

(1) Sur les précautions à prendre pour chauffer les corps en vase clos, *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIII, page 351 (1853).

Il ne reste plus qu'à ouvrir les tubes et à analyser les gaz. On retire avec précaution le tube de verre du tube de fer qui le contient, puis on le glisse dans une éprouvette disposée sur la cuve à mercure ; le tube s'y élève rapidement et sa pointe est brisée par le choc ; les gaz qu'il renferme se dégagent aussitôt. En opérant sur dix à douze tubes à la fois, on peut recueillir plusieurs litres de gaz et les soumettre à une étude complète. Je donne plus loin les méthodes propres à l'analyse des mélanges gazeux obtenus dans ces réactions.

En résumé, le bromure d'éthylène, $C^4 H^4 Br^2$, chauffé à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, régénère principalement le gaz oléfiant, $C^4 H^4$, qui l'a formé ; chauffé avec de l'eau et de l'iodure de potassium, il produit surtout de l'hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$, composé dans lequel le brome du bromure d'éthylène est remplacé par de l'hydrogène. Ces réactions sont d'autant plus nettes que l'on opère plus lentement et à une température plus voisine de 275 degrés.

Le bromure de propylène, $C^6 H^6 Br^2$, présente des réactions analogues. En effet, chauffé à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, il régénère principalement le propylène, $C^6 H^6$, qui lui a donné naissance ; chauffé avec de l'eau et de l'iodure de potassium, il produit surtout de l'hydrure de propyle, $C^6 H^8$, composé dans lequel le brome du bromure de propylène est remplacé par de l'hydrogène.

Le bromure de butylène, $C^8 H^8 Br^2$, et le bromure d'amylène, $C^{10} H^{10} Br^2$, chauffé à 275 degrés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium ont également reproduit le butylène, $C^8 H^8$, et l'amylène, $C^{10} H^{10}$, qui leur avaient donné naissance.

Ainsi, par les procédés que je viens d'exposer, on peut isoler les carbures alcooliques, éthylène, propylène, butylène, amylène, contenus dans un mélange gazeux, les sé-

parer les uns des autres sous forme de bromures, puis les régénérer dans l'état gazeux qu'ils possédaient d'abord.

2. J'ai cherché à étendre l'application des mêmes méthodes à d'autres composés, tels que la liqueur des Hollandais, le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme, le perchlorure de carbone, le propylène bibromé, le bromure de propylène bromé, l'isotribromhydrine et la trichlorhydrine.

La liqueur des Hollandais ou chlorure d'éthylène, $C^4H^4Cl^2$, est beaucoup plus difficile à décomposer complétement que le bromure d'éthylène. Cependant si on la chauffe à 275 degrés, soit avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, soit avec de l'eau et de l'iodure de potassium, on régénère une certaine quantité de gaz oléfiant, C^4H^4; mais ce gaz est mélangé d'éthylène monochloré, C^4H^3Cl.

Le chloroforme, C^2HCl^3, le bromoforme, C^2HBr^3, l'iodoforme, C^2HI^3, décomposés soit par le zinc seul, soit par le cuivre, l'eau et l'iodure de potassium, soit par l'eau et l'iodure de potassium seulement, produisent un mélange de gaz des marais, C^2H^4, d'hydrogène, et, dans les deux derniers cas, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; en même temps prend naissance en petite quantité un composé gazeux ou très-volatil, absorbable par le brome, dont la nature et l'origine n'ont pu être déterminées avec certitude.

Le perchlorure de carbone, C^2Cl^4, chauffé avec de l'iodure de potassium et de l'eau, a produit un mélange de gaz des marais, C^2H^4, d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'acide carbonique.

Le sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6, et le protochlorure de carbone, C^4Cl^4, chauffés avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium, produisent un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, renfermant une trace d'un gaz ou vapeur absorbable par le brome, et parfois de l'hydrogène. On a vu plus haut comment ces deux composés

traités au rouge sombre par l'hydrogène libre, peuvent régénérer le carbure d'hydrogène, $C^4 H^4$, auquel ils correspondent.

Le propylène bromé, $C^6 H^4 Br^2$, le bromure de propylène bibromé, $C^6 H^5 Br^3$, et son isomère l'isotribromhydrine, chauffés séparément avec l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau, ont produit les mêmes substances ; à savoir : un mélange de propylène, $C^6 H^6$, d'hydrure de propyle, $C^6 H^8$, et d'acide carbonique.

Enfin la trichlorhydrine, $C^6 H^5 Cl^3$, l'un des éthers chlorhydriques de la glycérine, corps isomère avec le chlorure de propylène chloré, chauffée avec de l'iodure de potassium, du cuivre et de l'eau, a produit du propylène, $C^6 H^6$, de l'hydrure de propyle, $C^6 H^8$, de l'hydrogène et de l'acide carbonique. On peut ainsi, par une nouvelle voie, passer de la glycérine, $C^6 H^8 O^6$, aux carbures d'hydrogène qui lui correspondent, $C^6 H^6$, $C^6 H^8$, et notamment enlever tout l'oxygène qu'elle renferme : il suffit d'éliminer tout cet oxygène sous forme d'eau, en remplaçant cette eau par de l'acide chlorhydrique :

$$C^6 H^8 O^6 - 6 HO + 6 H Cl = C^6 H^5 Cl^3.$$

Puis on substitue de l'hydrogène au chlore. On exerce ainsi, en définitive, une action réductrice très-remarquable par la simplicité de son mécanisme et probablement susceptible d'être généralisée.

L'ensemble des réactions qui précèdent jette un jour plus complet sur la constitution des composés chlorurés et bromurés ; il confirme, par voie synthétique les analogies qui existent entre le groupement moléculaire de ces composés et celui des carbures d'hydrogène dont ils dérivent par voie de substitution.

SUR L'ANALYSE DES GAZ CARBONÉS;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

L'étude d'un mélange de gaz hydrocarbonés est l'un des problèmes les plus délicats que l'analyse chimique puisse se proposer de résoudre.

Leur nombre, la grande analogie qui existe entre leurs propriétés, entre leurs réactions, entre la nature et la proportion de leurs éléments, tout concourt à rendre difficile la reconnaissance de ces gaz et surtout leur séparation. Ce n'est pas là d'ailleurs une difficulté purement abstraite et forgée à plaisir : l'analyse d'un mélange de gaz hydrocarbonés se présente d'elle-même dans l'étude des gaz pyrogénés, et j'ai dû la résoudre tout d'abord dans mes expériences sur la synthèse des carbures d'hydrogène.

L'analyse d'un tel mélange gazeux met en défaut les méthodes ordinaires de l'eudiométrie.

En effet, on sait que pour analyser un mélange de gaz inflammables, on se borne, en général, à brûler ce mélange par un excès d'oxygène et à déterminer le volume de l'acide carbonique formé et la diminution de volume produite par la combustion (1). D'où résultent trois données numériques : volume initial, volume de l'acide carbonique produit, diminution de volume produite par la combustion. Pour tirer parti de ces données, on suppose le mélange formé par trois gaz qualitativement connus, et on calcule leur proportion en comparant aux trois nombres déterminés par l'expérience les résultats théoriques qui résulteraient de la combustion des trois gaz supposés.

Mais si la nature des gaz est inconnue, ou si leur nombre

(1) M. Regnault remplace les mesures de volume par des déterminations de pression, ce qui ne change rien au sens général des indications de la méthode.

est supérieur à trois, l'analyse eudiométrique ne saurait fournir aucun résultat calculable, car le problème est indéterminé. Bien plus, il existe tel mélange de deux gaz qui peut fournir exactement les mêmes résultats eudiométriques qu'un mélange de deux autres gaz ou même qu'un gaz unique; j'emprunterai à l'expérience quelques exemples remarquables de ce genre d'indétermination :

1°. Le propylène, $C^6 H^6$, analysé par combustion, fournit les mêmes résultats qu'un mélange à volumes égaux de gaz oléfiant, $C^4 H^4$, et de butylène :

$$2\,C^6 H^6 = C^4 H^4 + C^8 H^8,$$

car il renferme les mêmes éléments, dans les mêmes proportions et sous le même volume. Ainsi le propylène, pur ou mélangé à d'autres gaz, ne saurait être distingué d'un mélange de gaz oléfiant et de butylène, si l'on opère son analyse par la combustion seule.

2°. Le gaz des marais, $C^2 H^4$, analysé par combustion, fournit les mêmes résultats qu'un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'hydrure d'éthyle, $C^4 H^6$:

$$2\,C^2 H^4 = C^4 H^6 + H^2,$$

ou qu'un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'hydrure de propyle, $C^6 H^8$:

$$3\,C^2 H^4 = C^6 H^8 + 2\,H^2,$$

ou qu'un mélange de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'hydrure de butyle, $C^8 H^{10}$:

$$4\,C^2 H^4 = C^8 H^{10} + 3\,H^2.$$

Car ces divers mélanges renferment les mêmes éléments dans les mêmes proportions et sous le même volume.

On voit encore que l'hydrure d'éthyle peut être confondu soit avec un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propyle :

$$3\,C^4 H^6 = 2\,C^6 H^8 + H^2,$$

soit avec un mélange d'hydrogène et d'hydrure de butyle :

$$2\,C^4H^6 = C^8H^{10} + H^2,$$

soit avec un mélange de gaz des marais et d'hydrure de propyle :

$$2\,C^4H^6 = C^2H^4 + C^6H^8.$$

Ces divers cas d'indétermination sont très-importants, car ils expliquent pourquoi on n'a jamais signalé les carbures C^4H^6, C^6H^8, C^8H^{10}, dans l'analyse des gaz pyrogénés ; ils s'y trouvent probablement mélangés avec un excès d'hydrogène, et dès lors ils ont dû être confondus avec le gaz des marais.

3°. Les exemples suivants sont relatifs au mélange de deux gaz carbonés équivalent au mélange de deux autres :

Le propylène, mêlé avec son volume d'hydrogène et analysé par combustion, fournit les mêmes résultats qu'un mélange à volumes égaux de gaz oléfiant et de gaz des marais :

$$C^6H^6 + H^2 = C^4H^4 + C^2H^4,$$

de même

$$C^8H^8 + 2\,H^2 = C^4H^6 + C^4H^4 = C^2H^4 + C^6H^8,$$

$$C^8H^8 + 2\,H^2 = 2\,C^2H^4 + C^4H^4, \text{ etc.}$$

4°. Enfin voici un exemple d'indétermination dans lequel l'analyse par combustion ne peut même pas assigner le rapport entre le carbone et l'hydrogène contenu dans un mélange de deux gaz combustibles :

Le propylène analysé par combustion fournit les mêmes résultats qu'un mélange de deux volumes d'hydrure de butyle et d'un volume d'oxyde de carbone :

$$3\,C^6H^6 = 2\,C^8H^{10} + C^2O^2,$$

car les deux systèmes exigent pour brûler $4\frac{1}{2}$ fois leur volume d'oxygène et produisent 3 fois leur volume d'acide carbonique.

Je ne multiplierai pas davantage ces exemples d'indétermination : ils comprennent des gaz dont la formation s'

serve fréquemment, et ils justifient l'intervention de procédés spéciaux dans l'analyse des gaz carbonés.

Déjà M. Bunsen s'est préoccupé de l'un des cas particuliers cités plus haut, celui du gaz des marais équivalent à un mélange d'hydrogène et d'hydrure d'éthyle (1). Il a proposé de résoudre le problème en recourant aux coefficients de solubilité, méthode fort rigoureuse, mais d'une exécution délicate et applicable aux gaz purs, ou à un mélange de deux gaz seulement, mais non à deux gaz déjà mélangés avec un grand nombre d'autres, ce qui est le cas le plus fréquent.

Les procédés que je vais indiquer n'exigent aucune détermination distincte des mesures eudiométriques ordinaires; ils reposent sur l'emploi systématique de dissolvants, déjà proposés pour la plupart par divers expérimentateurs. Ce qui caractérise ces nouveaux procédés, c'est qu'ils ont pour objet non-seulement d'absorber un ou plusieurs des gaz contenus dans un mélange, mais encore de constater la composition précise des gaz absorbés. En voici le principe :

On brûle par l'oxygène une portion du mélange gazeux de façon à obtenir les trois données numériques signalées plus haut (volume initial, volume de l'acide carbonique, diminution finale du volume); puis on traite une autre portion du mélange gazeux par un dissolvant quelconque, ou même par plusieurs dissolvants successifs; on détermine très-exactement la diminution définitive de volume éprouvée par le mélange qui a subi l'action des dissolvants.

On brûle le résidu gazeux par l'oxygène et on obtient trois nouvelles données numériques, lesquelles, comparées aux trois premières, permettent de calculer quels résultats eudiométriques aurait fournis la combustion de la portion du mélange primitif absorbée par les dissolvants; d'où l'on

(1) Ou plus exactement d'hydrogène et de méthyle, gaz isomère de l'hydrure d'éthyle. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 506.

peut, en général, conclure la composition de cette portion elle-même.

On peut mettre à part une portion du résidu gazeux non absorbé par les premiers dissolvants, et la traiter de nouveau, soit par les mêmes agents, soit par un nouveau dissolvant ; on mesure exactement la nouvelle absorption et on brûle le deuxième résidu par l'oxygène, d'où l'on tire de nouvelles données numériques et de nouvelles conclusions relatives à la composition de la portion gazeuse absorbée par le dernier dissolvant. On peut opérer de la même manière sur une portion du deuxième résidu gazeux, et ainsi de suite. Enfin on peut contrôler les résultats les uns par les autres en soumettant le mélange primitif à l'action de divers dissolvants.

La méthode qui précède se prête à l'application des mesures les plus précises; la seule condition à remplir, c'est que les dissolvants ne cèdent au mélange analysé aucun gaz permanent non susceptible d'être éliminé par l'action d'un dissolvant ultérieur.

Cette application de la méthode des dissolvants aux mélanges gazeux rappelle son emploi vis-à-vis des mélanges liquides ou solides dans les expériences de M. Chevreul; il suffit, pour la rendre efficace, que l'action des dissolvants se porte sur certains éléments d'un mélange gazeux de préférence aux autres. Aussi est-il bon d'employer autant que possible un dissolvant susceptible d'agir d'une manière exclusive ou presque exclusive sur l'un des éléments du mélange, d'où résultent à la fois un caractère qualitatif et des données quantitatives. Dans ce cas spécial, on peut admettre, comme première approximation, que l'action s'est portée uniquement sur l'un des gaz mélangés, hypothèse que doivent justifier les résultats calculés de sa combustion. On obtient ainsi des valeurs approchées, suffisantes dans l'étude de la plupart des réactions, car cette étude exige plutôt la connaissance exacte de la nature des principaux éléments d'un mélange gazeux que celle de la proportion

absolue de ces mêmes éléments. On peut d'ailleurs, suivant des procédés de calculs bien connus, se servir de cette première approximation pour arriver à des valeurs tout à fait rigoureuses. Seulement l'existence des gaz représentés par de très-petits nombres doit être tenue pour suspecte et peut résulter des erreurs d'expérience.

Indépendamment des résultats calculés par la méthode précédente, la nature des gaz absorbés par les dissolvants mis en jeu peut, en général, être soumise à des vérifications qualitatives. En effet, les dissolvants employés appartiennent à deux catégories : les uns forment avec l'un des gaz contenus dans le mélange une combinaison stable et définie, susceptible d'être étudiée isolément, telle, par exemple, que la liqueur des Hollandais bromée, produite par l'action du brome sur le gaz oléfiant. Les autres dissolvants agissent sans former de combinaison proprement dite; mais, soumis à l'ébullition, ou même mélangés avec l'eau, ils peuvent dégager de nouveau, en tout ou en partie, le gaz qu'ils ont dissous et dès lors permettre son analyse directe.

J'indiquerai d'abord la liste des gaz hydrocarbonés et autres sur lesquels ont porté plus spécialement mes expériences; j'exposerai en quelques mots leurs caractères analytiques, et l'action que les dissolvants employés peuvent exercer sur chacun d'eux; je terminerai par des exemples destinés à préciser les généralités qui précèdent et à montrer l'application de la méthode dans des cas très-divers empruntés à des recherches plus générales.

Je représenterai les gaz hydrocarbonés par des formules telles, que leur équivalent corresponde à 1 volume quadruple de celui qui répond à l'équivalent de l'oxygène, $O = 8$.

I. — *Hydrogène*, H^2. $H^2 + O^2 = 2HO$.

Un volume de ce gaz exige, pour brûler, $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène; le tout s'annule et la détermination finale est égale à

une fois et demie le volume du gaz primitif. Si donc on représente le volume primitif par a, le volume de l'acide carbonique produit par b, la diminution finale par c, et le volume de l'hydrogène par x, on aura

$$x = a; \qquad o = b; \qquad \frac{3}{2}x = c.$$

L'hydrogène est presque insoluble dans tous les dissolvants connus.

II. — *Oxyde de carbone*, C^2O^2. $C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$.

Un volume de ce gaz exige, pour brûler, $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène; il produit 1 volume d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à $1\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par y le volume de l'oxyde de carbone,

$$y = a; \qquad y = b; \qquad \frac{3}{2}y = c.$$

L'oxyde de carbone est presque insoluble dans tous les dissolvants connus, excepté dans les dissolutions des sels de protoxyde de cuivre, lesquelles l'absorbent en grande quantité. J'ai particulièrement employé à cet objet le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique; cette liqueur peut prendre jusqu'à 15 et 20 volumes d'oxyde de carbone : un gaz agité avec la moitié de son volume de cette liqueur perd en totalité, ou sensiblement, l'oxyde de carbone qu'il renferme. Soumise à l'ébullition, la liqueur dégage de nouveau le gaz dissous, mais en retenant ses dernières traces avec opiniâtreté.

Le protochlorure de cuivre dissout également l'oxygène auquel il se combine, le gaz oléfiant, le propylène et le butylène. Ce réactif doit être employé sur le mercure, bien qu'il attaque ce liquide. Les gaz qui ont subi l'action du protochlorure de cuivre se trouvent chargés de vapeurs chlorhydriques qu'il est nécessaire d'éliminer par l'eau ou par la potasse.

L'oxyde de carbone se combine très-lentement avec la potasse, même à la température ordinaire, circonstance qu'il ne faut pas oublier dans les analyses.

III. — *Gaz des marais,* C^2H^4. $C^2H^4 + O^8 = C^2O^4 + 4HO$.

Un volume de ce gaz exige pour brûler 2 volumes d'oxygène; il produit 1 volume d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à 3 fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par z le gaz des marais,

$$z = a; \qquad z = b; \qquad 3z = c.$$

Le gaz des marais est très-peu soluble dans les divers dissolvants (eau, acide sulfurique, brome, protochlorure de cuivre, etc.), bien qu'il s'y dissolve en proportion plus sensible que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone.

Dans certains cas, désirant isoler de l'hydrogène le gaz des marais, j'ai traité le mélange des deux gaz par son volume d'alcool absolu bien purgé d'air : cet alcool a dissous une partie du gaz des marais. Soumis à l'ébullition, il a dégagé ce gaz dans un état de pureté presque absolu : seulement j'ai dû laver le gaz avec de l'eau pour enlever les vapeurs d'alcool; l'acide sulfurique peut également remplir cette dernière indication.

IV. — *Gaz oléfiant ou éthylène,*

C^4H^4. $C^4H^4 + O^{12} = 2C^2O^4 + 4HO$.

Un volume de ce gaz exige pour brûler 3 volumes d'oxygène ; il produit 2 volumes d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à 4 fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par w le gaz oléfiant,

$$w = a; \qquad 2w = b; \qquad 4w = c.$$

Le gaz oléfiant est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, dans les liquides inflammables et dans le pro-

tochlorure de cuivre; il peut être dégagé par l'ébullition de ces diverses dissolutions.

Le gaz oléfiant éprouve d'une manière caractéristique l'action des corps halogènes, chlore, brome, iode.

Le brome l'absorbe très-rapidement avec formation de liqueur des Hollandais bromée (bromure d'éthylène). Cette expérience peut se faire en introduisant dans un petit flacon plein d'eau 1 volume mesuré du mélange gazeux, puis quelques décigrammes de brome contenu dans un petit tube : on opère sur la cuve à eau. On ferme le flacon, on l'agite jusqu'à ce qu'il soit rempli de vapeurs de brome; on enlève celles-ci avec un peu de potasse et on mesure le résidu. Après l'absorption, le brome, traité par la potasse, abandonne le bromure d'éthylène formé. On peut au besoin dégager l'éthylène de son bromure par des procédés que j'ai décrits plus haut.

Le chlore gazeux se combine très-vite au gaz oléfiant et forme de la liqueur des Hollandais; mais son emploi ne se prête guère à des mesures même grossières.

L'iode s'unit au gaz oléfiant et forme un composé solide caractéristique; mais la combinaison est très-lente et exige d'ordinaire le concours de la chaleur ou de la lumière solaire : il suffit de chauffer avec de la potasse l'iodure d'éthylène ainsi formé pour en dégager à l'état pur une partie du gaz qui l'a formé.

L'action de l'acide sulfurique sur le gaz oléfiant est très-propre à le caractériser. L'acide sulfurique fumant l'absorbe assez rapidement avec formation d'acide iséthionique, lequel n'est pas apte à régénérer des éthers par double décomposition. L'acide sulfurique monohydraté, agité quinze ou vingt fois avec du gaz oléfiant, ne l'absorbe qu'en très-faible proportion; mais si l'on prolonge pendant très-longtemps l'agitation, le gaz s'absorbe d'une manière graduelle et continue : le gaz oléfiant se trouve entièrement absorbé au bout de deux à trois mille secousses, pourvu

que l'on opère sur un volume inférieur à un litre, et dans des flacons contenant du mercure. La manière dont s'opère cette absorption est tout à fait caractéristique du gaz oléfiant et permet de le distinguer des autres carbures analogues, tels que le propylène et le butylène : ces carbures sont également absorbables par le brome, mais ils se combinent immédiatement avec l'acide sulfurique concentré. Le gaz oléfiant absorbé par l'acide sulfurique donne encore lieu à de nouvelles vérifications : en effet, l'acide étendu d'eau et saturé par le carbonate de baryte, fournit, après évaporation, du sulfovinate de baryte cristallisé; et ce sel, chauffé à 200 degrés dans un bain d'huile avec du benzoate de potasse, produit de l'éther benzoïque. On peut obtenir cette formation de l'éther benzoïque, même en opérant sur quelques dizaines de centimètres cubes.

Le gaz oléfiant, analysé par combustion, fournit les mêmes résultats que le gaz éther méthylique, $C^2 H^3 O = 2$ volumes, mais ce dernier corps est très-soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique.

Les divers caractères qui précèdent permettent de reconnaître avec certitude le gaz oléfiant dans les mélanges les plus complexes.

V. — *Hydrure d'éthyle*,

$$C^4 H^6 . C^4 H^6 + O^{14} = 2\, C^2 O^4 + 6\, HO.$$

Un volume de ce gaz exige pour brûler $3\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène; il produit 2 volumes d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à $4\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par v l'hydrure d'éthyle,

$$v = a; \qquad 2v = b; \qquad 4\tfrac{1}{2}v = c.$$

Ce gaz est très-peu soluble dans l'eau, dans le protochlorure de cuivre, dans le brome et dans l'acide sulfurique concentré; il est assez soluble dans l'alcool absolu, lequel peut servir à l'isoler de son mélange avec l'hydrogène et

l'oxyde de carbone. On dégage l'hydrure d'éthyle de sa dissolution alcoolique, soit par l'ébullition, soit par l'addition de l'eau; puis on le purifie des vapeurs d'alcool par l'eau ou par l'acide sulfurique. Ce gaz est isomère avec le méthyle, $C^2H^3 = 2$ volumes, et présente la même condensation; mais on ne connaît guère de méthodes propres à l'en distinguer, indépendamment de son origine. Il serait encore possible que l'hydrure d'éthyle préparé au moyen de l'éther iodhydrique, C^4H^5I, et l'hydrure d'éthylène préparé au moyen du bromure d'éthylène, $C^4H^4Br^2$, ne fussent pas identiques; c'est sur le dernier gaz que mes expériences ont porté.

VI. — *Propylène*, C^6H^6. $C^6H^6 + O^{18} = 3\,C^2O^4 + 6\,HO$.

Un volume de ce gaz exige pour brûler $4\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène; il produit 3 volumes d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à $5\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par u le propylène,

$$u = a; \qquad 3u = b; \qquad 5\tfrac{1}{2}\,u = c.$$

Ce gaz est très-peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool absolu et dans les liquides inflammables; le protochlorure de cuivre le dissout dans une proportion notable, quoique plus faible que le gaz oléfiant. On peut dégager par l'ébullition le propylène de ces diverses dissolutions.

Le chlore, le brome, l'iode, l'absorbent en formant des composés analogues à ceux de l'éthylène; la réaction est même sensiblement plus rapide entre le propylène et le brome ou le chlore, qu'entre l'éthylène et ces deux mêmes substances. L'iode absorbe également le propylène, mais avec lenteur; il se forme par là un iodure liquide. On peut dégager de nouveau le propylène de son iodure par la potasse, et de son bromure par des procédés qui ont été décrits plus haut.

L'acide sulfurique fumant l'absorbe très-rapidement en formant de l'acide propylthionique, dénué, comme l'acide iséthionique, de la propriété de former des éthers par double décomposition. L'acide sulfurique monohydraté absorbe entièrement le propylène au bout de quinze à vingt secousses; il forme de l'acide propylsulfurique, susceptible d'être changé en propylsulfate de baryte, puis en éther propylbenzoïque. Ces deux transformations sont un peu plus délicates à opérer qu'avec l'éthylène, parce que les propylsulfates sont moins stables que les sulfovinates.

VII. — *Hydrure de propyle*,

$$C^6H^8.\ C^6H^8 + O^{20} = 3\,C^2O^4 + 8\,HO.$$

Un volume de ce gaz exige pour brûler 5 volumes d'oxygène; il produit 3 volumes d'acide carbonique: après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à 6 fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par t l'hydrure de propyle,

$$t = a;\quad 3t = b;\quad 6t = c.$$

Ce gaz est très-peu soluble dans l'eau, dans le brome, dans l'acide sulfurique concentré, dans le protochlorure de cuivre; mais il est extrêmement soluble dans l'alcool absolu, dont l'emploi permet de l'isoler des gaz peu solubles dans ce liquide.

L'hydrure de propyle est isomère avec le méthyléthyle, C^2H^3, C^4H^5, gaz dont l'existence est très-probable.

VIII. — *Butylène*,

$$C^8H^8.\ C^8H^8 + O^{24} = 4\,C^2O^4 + 8\,HO.$$

Un volume de ce gaz exige pour brûler 6 volumes d'oxygène; il produit 4 volumes d'acide carbonique: après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à 7 fois le volume du gaz primitif. On a donc,

en désignant par s le butylène,

$$s = a; \qquad 4s = b; \qquad 7s = c.$$

Les autres propriétés de ce gaz sont sensiblement les mêmes que celles du propylène.

Les vapeurs d'éther, $C^4H^5O = 2$ volumes, fournissent les mêmes résultats eudiométriques que le butylène; mais l'éther est très-soluble dans l'eau et le butylène l'est à peine.

IX. — *Hydrure de butyle,*

$$C^8H^{10}.\ C^8H^{10} + O^{26} = 4C^2O^4 + 10HO.$$

Un volume de ce gaz exige pour brûler $6\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène; il produit 4 volumes d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution est égale à $7\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par r l'hydrure de butyle,

$$r = a; \qquad 4r = b; \qquad 7\tfrac{1}{2}r = c.$$

Les autres propriétés de ce gaz sont sensiblement les mêmes que celles de l'hydrure de propyle.

L'hydrure de butyle est isomère avec l'éthyle, $C^4H^5 =$ 2 volumes, et présente la même condensation; il est également isomère avec le méthylpropyle, $C^2H^3.\ C^6H^5$, dont l'existence est probable.

X. — Aux gaz précédents, j'ajouterai l'*amylène,* $C^{10}H^{10}$, carbure analogue extrêmement volatil dont la vapeur se trouve fréquemment mélangée avec ces divers gaz : dans ce cas, elle se comporte à peu près comme un gaz permanent.

$$C^{10}H^{10} + O^{30} = 5C^2O^4 + 10HO.$$

Un volume d'amylène gazeux exige pour brûler $7\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène; il produit 5 volumes d'acide carbonique : après l'absorption de cet acide par la potasse, la diminution finale est égale à $8\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. On a donc, en désignant par q l'amylène,

$$q = a; \qquad 5q = 6; \qquad 8\tfrac{1}{2}q = c.$$

Les autres propriétés de l'amylène sont sensiblement les mêmes que celles du butylène et du propylène.

XI. — Dans le cours de mes analyses, j'ai parfois rencontré, mélangés avec les gaz qui précèdent, d'autres gaz ou vapeurs, tels que l'acide carbonique, l'oxygène, l'azote, le bioxyde d'azote, les acides sulfureux, sulfhydrique, chlorhydrique et analogues, l'hydrogène phosphoré, l'éthylène monochloré ou monobromé, l'éther, le sulfure de carbone, etc. Je crois utile de donner ici l'indication succincte des moyens, connus d'ailleurs pour la plupart, à l'aide desquels on peut reconnaître ces substances et les éliminer. J'y joindrai quelques mots relatifs à l'action qu'ils éprouvent de la part des dissolvants employés ci-dessus.

L'*acide carbonique* est absorbé par la potasse. On sait que ce gaz est assez soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré ; ce gaz doit être éliminé avant de procéder à la combustion d'un mélange gazeux.

L'*oxygène* est absorbé par l'acide pyrogallique additionné de potasse, avec développement d'une couleur foncée très-caractéristique : cette absorption, un peu plus lente que celle de l'acide carbonique par la potasse, exige quelques minutes.

Le protochlorure de cuivre en solution acide absorbe également l'oxygène, mais avec lenteur.

L'*azote* est à peu près insoluble dans tous les dissolvants. On en détermine la présence et la proportion dans le résidu final, après la combustion par l'oxygène d'un gaz inflammable et l'élimination successive de l'acide carbonique par la potasse et de l'excès d'oxygène par l'acide pyrogallique. Ceci exige que l'oxygène employé dans les combustions soit totalement absorbable par l'acide pyrogallique. Dans quelques circonstances, la proportion de l'azote, relativement au gaz inflammable, est trop considérable et la combustion par l'oxygène n'a pas lieu : on sait qu'il faut alors ajouter au mélange son volume de gaz de la pile, et procéder de nouveau à la combustion.

La détermination exacte de la proportion de l'oxygène et de l'azote dans un mélange de gaz combustibles est indispensable pour l'établissement des équations eudiométriques.

Le *bioxyde d'azote* s'est rencontré dans quelques analyses d'une manière tout à fait imprévue ; ce gaz est absorbé par une dissolution de protosulfate de fer : le brome le dissout, mais il est très-peu soluble dans l'acide sulfurique concentré.

L'*acide sulfureux* doit être absorbé par le bioxyde de plomb sec : cette absorption est assez rapide. On sait que ce gaz est très-soluble dans l'eau et qu'il s'unit immédiatement avec la potasse.

L'*acide sulfhydrique* est absorbé par le sulfate de cuivre ou par l'acétate de plomb humides. La potasse et les divers dissolvants l'absorbent. Son odeur est caractéristique. Le brome l'absorbe. L'acide sulfurique concentré le décompose avec formation d'acide sulfureux.

L'*acide chlorhydrique* est absorbé par le borax pulvérulent ; l'eau, la potasse l'absorbent immédiatement. Il précipite l'azotate d'argent.

Les acides bromhydrique et iodhydrique présentent des caractères analogues.

L'*hydrogène phosphoré* est absorbé lentement par une dissolution de sulfate de cuivre. Le brome l'absorbe. L'acide sulfurique concentré le décompose avec formation d'acide sulfureux.

La présence de l'*éthylène monochloré* ou *monobromé*, ou des *vapeurs analogues*, se reconnaît aux caractères suivants : le gaz brûle avec une flamme verte, et les produits de sa combustion précipitent l'azotate d'argent ; si on le brûle par l'oxygène sur le mercure, ce métal est fortement attaqué.

Pour reconnaître la présence de ces vapeurs en proportion notable, on introduit dans le gaz une goutte d'alcool : il se produit aussitôt une diminution de volume très-considérable. On les élimine par l'action d'une plus forte pro-

portion d'alcool, non sans dissoudre en même temps une portion des gaz permanents. Le brome, l'acide sulfurique concentré peuvent parfois servir au même objet. Dans tous les cas, la méthode des analyses successives, avant et après l'action des dissolvants, permet de connaître approximativement la composition en carbone et en hydrogène des gaz absorbés; je dis approximativement, parce que la présence du chlore ou du brome rend les combustions un peu irrégulières; une partie de l'hydrogène prenant la forme d'acide chlorhydrique. Aussi lorsqu'un mélange renferme ces vapeurs en proportion notable, sa composition ne peut-elle être établie que d'une manière approchée.

Les *vapeurs d'éther* peuvent être éliminées complétement par l'action de l'eau, du brome ou de l'acide sulfurique concentré.

Les *vapeurs de sulfure de carbone* s'éliminent complétement en faisant agir sur le gaz de la potasse imbibée d'alcool. Ce procédé est le seul qui présente quelque exactitude. La potasse aqueuse ne dissout guère les vapeurs de sulfure de carbone; le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb ne les absorbent qu'avec une lenteur extraordinaire, bien que leur action finisse par devenir totale au bout de plusieurs heures. L'acide sulfurique et le protochlorure de cuivre ne dissolvent guère ces vapeurs, du moins immédiatement; le brome, au contraire, les dissout en formant un composé particulier; mais son action est lente et doit être réitérée deux ou trois fois pour devenir totale.

En raison des circonstances qui précèdent et de la composition du sulfure de carbone, on voit quelles perturbations sa présence apporterait dans les analyses et combien il est nécessaire de l'éliminer tout d'abord.

Les procédés qui précèdent, convenablement combinés les uns avec les autres, permettent d'exécuter l'analyse des mélanges gazeux les plus complexes, comme on peut en

juger par les exemples suivants, tous empruntés à des expériences réelles.

1. Mélange d'hydrogène, de gaz des marais, d'oxygène et d'azote.

Premier gaz obtenu en faisant agir un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur du cuivre chauffé au rouge sombre. Le gaz a été lavé dans le brome et dans la potasse, il est mélangé avec l'air des appareils.

On détermine l'oxygène au moyen de la potasse et de l'acide pyrogallique : on fait détoner le résidu avec un excès d'oxygène, on obtient les trois données eudiométriques (volume initial, volume de l'acide carbonique et diminution finale), et on détermine l'azote dans le résidu. D'où l'on déduit la composition suivante sur 100 parties :

Oxygène...........	8,7
Azote.............	50,5
Hydrogène.........	30,6
Gaz des marais......	10,2
	100,0

2. Mélange d'hydrogène, de gaz des marais, d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone.

Gaz obtenu en chauffant à 275 degrés pendant quinze heures du sulfure de carbone avec de l'eau et du zinc.

On traite le gaz par le sulfate de cuivre humide pendant quelques minutes, de façon à enlever l'hydrogène sulfuré (une petite quantité de sulfure de carbone s'absorbe en même temps) ; le résidu est traité par la potasse pour dissoudre l'acide carbonique; puis par l'acide pyrogallique et par la potasse, ce qui ne produit aucune diminution. On traite ce qui reste par la potasse et l'alcool, ce qui enlève le sulfure de carbone, et l'on termine par la combustion eudiométrique du dernier résidu, suivie de la mesure de l'azote. D'où l'on déduit la composition suivante :

Acide carbonique....	6,2
Hydrogène sulfuré...	14,3
Oxygène...........	0,0
Sulfure de carbone...	25,7
Azote..............	10,6
Hydrogène.........	41,2
Gaz des marais.. ...	2,0
	100,0

Les exemples qui vont suivre renferment l'application de la méthode des combustions successives avant et après l'action des dissolvants.

3. Mélange de propylène et d'hydrure de propyle.

Gaz obtenu en décomposant à 275 degrés le bromure de propylène par l'eau et par l'iodure de potassium.

Ce gaz a été débarrassé au préalable d'acide carbonique, et on a retranché dans les calculs la petite quantité d'azote qu'il renfermait.

100 parties de ce gaz traitées par le brome se réduisent à 90 parties : l'acide sulfurique en absorbe la même proportion.

100 volumes de gaz primitif, analysés par combustion, produisent 302 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale est égale à 598 volumes.

100 volumes du gaz, après l'action du brome, produisent 302 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale est égale à 605 volumes.

On a donc :

	GAZ PRIMITIF.	GAZ non absorbable par le brome.	GAZ ABSORBABLE par le brome. (Par différence.)
Volume primitif..........	100	90	10
Acide carbonique.........	302	272	30
Diminution et finale......	598	544	54

Ainsi 1 volume du gaz absorbé par le brome aurait brûlé en produisant 3 fois son volume d'acide carbonique, avec une diminution finale égale sensiblement à $5\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif. C'est donc du propylène, $C^6 H^6$, conclusion confirmée par l'action de l'acide sulfurique.

Au contraire, 1 volume du gaz non absorbé par le brome produit en brûlant 3 fois son volume d'acide carbonique avec une diminution finale égale à 6 fois le volume du gaz primitif : c'est donc de l'hydrure de propyle, $C^6 H^8$. Cette conclusion a été confirmée par l'action à peu près nulle du protochlorure de cuivre, et par l'action dissolvante très-énergique de l'alcool ; le gaz dégagé de cette dernière dissolution, puis analysé par combustion, a fourni les mêmes résultats.

On remarquera que le volume de l'acide carbonique produit, ainsi que la diminution finale, sont un peu plus considérables que ne l'indiquerait la théorie ; cette différence peut être due à une légère erreur d'analyse, mais elle peut aussi résulter d'une condensation de l'hydrure de propyle un peu supérieure à sa densité théorique.

En résumé, le gaz analysé renferme

Propylène...........	10
Hydrure de propyle....	90
	100

4. Mélange de gaz oléfiant, d'hydrure d'éthyle, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, d'acide carbonique et d'azote.

Gaz obtenu en décomposant à 275 degrés le bromure d'éthylène par l'eau et l'iodure de potassium.

On traite le gaz par la potasse, qui lui enlève 7 centièmes d'acide carbonique; 100 parties du résidu traitées par le brome perdent 35 parties (éthylène); 100 parties du deuxième résidu traitées par le protochlorure de cuivre perdent 8,5 parties (oxyde de carbone et un peu d'hydrure d'éthyle); 100 parties du troisième résidu traitées par l'alcool perdent 72 parties (portion d'hydrure d'éthyle).

100 parties du quatrième résidu, après l'analyse par combustion, laissent 39 parties d'azote. On a analysé par combustion le premier, le deuxième, le troisième et le quatrième résidu.

Résultats trouvés dans les combustions.

GAZ ANALYSÉ.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.	GAZ ANALYSÉ rapporté à 100 parties du volume du mélange primitif	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.
100 de gaz primitif...........	7 préexist.	"	100	7 préexist.	"
100 de gaz traité par KO......	176	381	93	163,5	354
100 de gaz traité par KO et par Br....................	162	367	60,5	98	222
100 de gaz traité par KO, Br et Cu^2Cl................	166,5	383,5	55,5	92,5	213
100 de gaz traité par KO, Br, Cu^2Cl et alcool........	77	207	15,5	12	32
Azote final..................	"	"	6	"	"
(39 centièmes du mélange précédent.)					

Résultats calculés pour les gaz dissous.

VOLUME rapporté au mélange primitif.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.	VOLUME rapporté à 100 parties du gaz dissous.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.
7 de gaz soluble dans KO.....	7	"	"	"	"
32,5 de gaz soluble dans le brome................	65,5	132	100	201,5	403
5 de gaz soluble dans Cu^2Cl...	5,5	9	100	110	180
40 de gaz soluble dans l'alcool.	80,5	181	100	201	452
69,5 de gaz non dissous par l'alcool, après déduction de l'azote.............	12,0	32	100	126	337
$\frac{6}{100}$ d'azote final............	"	"	"	"	"

Ainsi le gaz soluble dans le brome présente sensiblement la composition du gaz oléfiant; le gaz soluble dans le protochlorure de cuivre, celle de l'oxyde de carbone mélangé avec un dixième d'hydrure d'éthyle (1); le gaz soluble dans l'alcool, celle de l'hydrure d'éthyle; enfin le gaz combustible non dissous par l'alcool peut être regardé comme un mélange de 63 parties d'hydrure d'éthyle et de 37 d'hydrogène (2).

Comme contrôle, on a vérifié la nature de l'hydrure d'éthyle dissous par l'alcool, en le dégageant par l'ébullition et en l'analysant séparément à l'état pur.

En définitive, la composition du mélange peut être représentée par les nombres suivants :

Acide carbonique....	7,0
Azote.............	6,0
Gaz oléfiant........	32,5
Hydrure d'éthyle....	46,5
Oxyde de carbone...	4,5
Hydrogène.........	3,5
	100,0

5. Mélange de propylène, de gaz oléfiant, d'hydrure de propyle, d'hydrure d'éthyle et d'hydrogène.

Gaz obtenu en décomposant un mélange de bromure d'éthylène et de bromure de propylène à 275 degrés par l'iodure de potassium, le cuivre et l'eau. On a tenu compte de l'azote dans le calcul.

100 parties de gaz agitées quinze à vingt fois avec l'acide sulfurique concentré perdent 24,5 parties (propylène).

100 parties du premier résidu gazeux traitées par le brome perdent 52,5 (gaz oléfiant).

---

(1) $y + v = 100$; $y + 2v = 110$; $\frac{3}{2}y + 4\frac{1}{2}v = 180$.

(2) $x + v = 100$; $2v = 126$; $\frac{3}{2}y + 4\frac{1}{2}v = 337$.

100 parties du deuxième résidu gazeux traitées par le protochlorure de cuivre ne diminuent pas sensiblement de volume ; traitées par un excès d'alcool, elles se réduisent à 60 parties.

D'autre part, on a analysé par combustion le gaz primitif; le même gaz, après l'action de l'acide sulfurique ; le même, après l'action de l'acide sulfurique et celle du brome; enfin, après l'action de l'alcool. Le calcul des résultats numériques s'effectue comme dans l'exemple précédent. On en conclut : que le gaz absorbé par l'acide sulfurique est du propylène mêlé avec une très-petite quantité de gaz oléfiant;

Que le gaz absorbé ensuite par le brome est de l'éthylène;

Que le gaz absorbé par l'alcool est un mélange de 41 parties d'hydrure de propyle et de 59 parties d'hydrure d'éthyle ;

Enfin que le gaz insoluble dans un excès d'alcool est de l'hydrogène sensiblement pur.

Comme contrôle, on a traité le gaz primitif par l'acide sulfurique, et déterminé l'absorption après vingt secousses, puis après trois mille secousses; la première absorption répond au propylène, la seconde à l'éthylène.

En résumé, voici la composition du mélange analysé:

Propylène..........	23,5
Gaz oléfiant.	40,5
Hydrure de propyle..	6,0
Hydrure d'éthyle....	8,5
Hydrogène.........	21,5
	100,0

Les méthodes qui précèdent se prêteraient également à l'analyse d'un mélange d'éthylène, de propylène et de butylène avec d'autres gaz combustibles ; toutefois, dans un cas aussi complexe, l'application de la méthode devient un peu incertaine. Aussi est-il préférable, si l'on peut produire

les gaz en grande quantité, de les faire passer dans du brome, lequel dissout l'éthylène, le propylène, le butylène et l'amylène; on enlève ensuite l'excès de brome par la potasse, et l'on obtient à l'état de mélange liquide les bromures correspondants aux carbures d'hydrogène. On les sépare les uns des autres par la voie des distillations fractionnées, laquelle fournit dans ce cas spécial des résultats assez exacts; puis on régénère le carbure correspondant à chacun de ces bromures par les procédés qui sont décrits dans mon Mémoire relatif aux substitutions inverses.

COMBINAISON DIRECTE DES HYDRACIDES AVEC LES CARBURES ALCOOLIQUES;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

1. Dans un Mémoire publié il y a deux ans, j'ai montré que le gaz oléfiant peut fixer les éléments de l'eau et devenir la source de l'alcool :

$$C^4H^4 + 2HO = C^4H^6O^2.$$

Le propylène, C^6H^6, peut éprouver la même transformation et produire de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$. J'ai été conduit dans ces derniers temps à généraliser cette réaction et à l'étendre aux divers carbures correspondants aux alcools; mais j'ai dû recourir à des procédés nouveaux et distincts de ceux que j'avais d'abord employés : à l'acide sulfurique mis en jeu dans les premières expériences, j'ai substitué les hydracides. En effet, la transformation du gaz oléfiant en alcool, celle du propylène en alcool propylique, sont les seules qui aient complétement réussi par l'intermédiaire de l'acide sulfurique; mais cet acide ne peut être employé vis-à-vis des carbures d'hydrogène, d'un équivalent élevé : il agit sur ces corps avec trop d'énergie, et tantôt les carbonise, tantôt les modifie isomériquement. Le caprylène, par

exemple, $C^{16}H^{16}$, mélangé avec l'acide sulfurique concentré, donne d'abord naissance à un liquide homogène, non sans un vif dégagement de chaleur ; mais bientôt le carbure modifié se sépare et surnage, tandis que l'acide ne retient en dissolution que des traces de matière organique. Ces phénomènes rappellent la réaction de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine.

J'ai pensé que la transformation des carbures en éthers et en alcools pourrait être effectuée d'une manière plus générale par l'intermédiaire des hydracides.

2. Déjà j'avais observé que le propylène, chauffé à 100 degrés pendant soixante-dix heures avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, s'absorbe entièrement et donne naissance à l'éther propylchlorhydrique : ce corps est formé par le propylène et l'acide chlorhydrique unis à volumes égaux,

$$C^6H^6 + HCl = C^6H^7Cl.$$

La combinaison s'opère déjà à la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement ; elle n'est pas accélérée par une agitation prolongée.

J'ai également combiné, dans les mêmes conditions, les acides bromhydrique et iodhydrique avec le propylène, et j'ai obtenu les éthers propylbromhydrique et propyliodhydrique.

Ces expériences s'exécutent en chauffant à 100 degrés, dans des ballons scellés à la lampe, le carbure gazeux avec une solution aqueuse des hydracides *saturée à froid* et employée en grand excès. On purifie les éthers formés en les distillant après les avoir agités avec une solution aqueuse de potasse.

3. Les résultats précédents peuvent être généralisés. En effet, l'amylène, $C^{10}H^{10}$, s'unit aux acides chlorhydrique et bromhydrique dans les mêmes conditions, quoique plus lentement et d'une manière moins complète ; d'où résultent les éthers amylchlorhydrique, $C^{10}H^{11}Cl$, et amylbromhy-

drique, $C^{10}H^{11}Br$,

$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl;$$
$$C^{10}H^{10} + HBr = C^{10}H^{11}Br.$$

4. Le caprylène, $C^{16}H^{16}$, se prête aux mêmes réactions; mais la combinaison demeure incomplète, même au bout de cent heures de contact à 100 degrés; on purifie par distillation les éthers formés. On obtient ainsi les éthers caprylchlorhydrique, $C^{16}H^{17}Cl$, et caprylbromhydrique, $C^{16}H^{17}Br$,

$$C^{16}H^{16} + HBr = C^{16}H^{17}Br.$$

Si l'on met en contact à la température ordinaire du caprylène et du gaz chlorhydrique, le carbure en absorbe immédiatement 7 à 8 fois son volume; puis l'absorption continue en se ralentissant graduellement, et sans être activée d'une manière notable par une agitation très-prolongée. Au bout de deux heures, elle était égale à 10 volumes, après cinq jours à 12 volumes, après onze jours à 13 volumes, après dix-sept jours à 14 volumes, après vingt-trois jours à 15 volumes, etc.

5. L'éthalène, $C^{32}H^{32}$, se comporte d'une manière analogue, soit à la température ordinaire, soit à 100 degrés. A cette dernière température, au bout de cent heures de réaction, près de la moitié du carbure se trouve combinée à l'acide bromhydrique (ou à l'acide chlorhydrique) sous forme de composé neutre. Les éthers formés n'ont pu être séparés de l'excès de carbure, parce que la chaleur nécessaire pour les distiller détermine leur décomposition.

6. Enfin le gaz oléfiant lui-même, C^4H^4, chauffé à 100 degrés pendant cent heures, avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique saturée à froid, est complétement absorbé: il se forme un liquide neutre semblable ou identique à l'éther bromhydrique. L'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, n'a fourni que des traces d'un composé chloré doué de la neutralité.

Ainsi les divers carbures d'hydrogène correspondants

aux alcools et formés d'équivalents égaux de carbone et d'hydrogène, peuvent s'unir directement et à volumes égaux avec les hydracides et constituer des éthers chlorhydrique et bromhydrique : d'où résulte un nouveau rapprochement entre les éthers et les sels ammoniacaux.

On sait d'ailleurs que les éthers bromhydriques, décomposés par les sels d'argent, fournissent les éthers composés, et par suite les alcools. Par les méthodes que je viens d'exposer, on peut donc, en général, transformer les carbures d'hydrogène dans les éthers et dans les alcools qui leur correspondent.

SUR QUELQUES BROMURES D'HYDROGÈNES CARBONÉS;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Je réunis dans cette Note quelques indications relatives à divers bromures d'hydrogènes carbonés, que j'ai préparés et étudiés à l'occasion de mes recherches sur les glycols et sur la glycérine. Ces matières étaient en quelque sorte les instruments de mon travail. En publiant les observations que j'ai faites sur ces bromures, j'éviterai peut-être des tâtonnements pénibles aux chimistes qui voudraient en faire une étude plus approfondie.

Bromure d'éthylène bromé, $C^4H^3BrBr^2$. — L'éthylène bromé ou bromure d'aldéchydène, C^4H^3Br, découvert par M. Regnault, absorbe le brome avec énergie. On place l'éthylène bromé dans un ballon à long col que l'on plonge dans un mélange réfrigérant. On ajoute le brome par petites portions. Chaque dose de brome se combine à l'éthylène bromé en faisant entendre un bruissement qui témoigne de l'énergie de la réaction. Le liquide dense que l'on obtient ainsi est lavé à l'eau alcalisée, puis à l'eau pure et déshydraté sur le chlorure de calcium. Soumis à la distillation, il passe, au-dessus de 180 degrés, sous la forme

d'un liquide parfaitement incolore et doué d'une odeur qui rappelle celle du chloroforme. Voici l'analyse de ce liquide :

1gr,197 de matière ont donné 0,125 d'eau et 0,4035 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	9,10	C^4....	8,98
Hydrogène...	1,15	H^3....	1,12
Brome......	»	Br^3...	90,00
			100,00

Le bromure d'éthylène bromé bout à 186°,5. Sa densité à 23 degrés est de 2,620.

Bromure de propylène. — Pour préparer ce composé, j'ai suivi d'abord le procédé qui a été indiqué par M. Lucien Dusart (1). Ce procédé consiste, comme on sait, à décomposer par la chaleur un mélange, en proportions atomiques, d'acétate de potasse et d'oxalate de chaux, et à faire passer les gaz qui résultent de cette décomposition dans un ballon renfermant du brome et entouré d'eau froide. Le propylène qui se forme dans cette circonstance se combine directement au brome pour former le bromure que l'on veut préparer. Je n'ai pas trouvé ce procédé avantageux. Sur trois opérations qui ont été faites avec beaucoup de soin, deux n'ont pas donné de produit, et la troisième en a donné une quantité relativement peu considérable. Tout en regardant comme exact le fait avancé par M. Dusart, concernant la formation du propylène, je ne puis donc pas recommander son procédé de préparation du bromure de propylène, et je préfère de beaucoup employer celui qui a été indiqué d'abord par le capitaine Reynolds (2). Il consiste, comme on sait, à traiter par le

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 339.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, et *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XV, page 399.

brome les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur.

Voici comment il convient d'exécuter ce procédé. Dans un ballon muni d'un tube de sûreté, on introduit de l'alcool amylique. La vapeur de cet alcool amylique passe par un tube de porcelaine, placé dans une grille à analyse et chauffé à une température intermédiaire entre le rouge sombre et le rouge vif. Les gaz et les vapeurs résultant de la décomposition de l'alcool amylique sont dirigés d'abord dans un flacon laveur renfermant de la potasse caustique, et se rendent ensuite dans de grands ballons remplis d'eau. Dans le flacon se condense un produit oléagineux, formé par un mélange d'alcool amylique ayant échappé à la décomposition et de divers carbures d'hydrogène liquides.

Dans les ballons remplis de gaz propylène impur et égouttés, on verse du brome. La combinaison se fait immédiatement et avec dégagement de chaleur ; au bout de quelques instants le brome est décoloré si l'on n'en a pas mis un excès. Si cela arrivait, il suffirait de verser le produit coloré en rouge par un excès de brome dans un nouveau ballon rempli de propylène impur. La décoloration a lieu immédiatement. Pour favoriser la combinaison, on a soin de tourner les ballons, de manière à étendre le brome en nappe sur les parois.

Il est facile de se procurer ainsi en quelques heures 500 grammes d'un bromure de propylène impur, que l'on purifie par une série de distillations fractionnées. Ordinairement le produit brut entre en ébullition vers 125 degrés; on recueille à part et on met de côté ce qui passe entre 125 et 138 degrés. Cette portion du produit distillé renferme du bromure d'éthylène et du bromure de propylène. Par une nouvelle distillation on peut en séparer, en partie du moins, ce dernier produit qui reste comme résidu dans le ballon, lorsque la température a atteint 138 degrés.

La partie du produit brut qui bout de 138 à 150 degrés renferme du bromure de propylène presque pur. En rectifiant de nouveau le produit qui a distillé entre ces limites de température, le point d'ébullition s'abaisse et la plus grande partie passe vers 140 degrés. C'est du bromure de propylène pur, comme le montrent les analyses ci-dessous.

En continuant à distiller le produit brut, le thermomètre monte à peu près de 150 degrés jusque vers 200 degrés. En même temps des vapeurs d'acide bromhydrique commencent à se montrer. En soumettant les produits qui ont passé entre ces limites de température à de nouvelles rectifications, leur point d'ébullition s'abaisse singulièrement, et l'on peut encore en retirer une certaine quantité de bromure de propylène. Convenablement purifié, ce bromure est un liquide incolore, doué d'une odeur qui rappelle celle de la liqueur des Hollandais. Il bout de 140 à 145 degrés. Quoique j'aie eu à ma disposition des quantités très-notables de ce produit, il m'est impossible d'indiquer d'une manière précise son point d'ébullition. Cependant je le crois situé plus près de 140 degrés que de 145 degrés. Les analyses suivantes semblent le prouver.

I. $0^{gr},661$ d'un produit passant entre 137 et 140 degrés ont donné 0,169 d'eau et 0,404 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},6015$ d'un produit passant entre 140 et 144 degrés ont donné 0,165 d'eau et 0,4005 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.			
	Produit bouillant de 137 à 140°.	Produit bouillant de 140 à 144°.		Théorie.
Carbone......	16,66	18,15	C^6....	17,82
Hydrogène....	2,87	3,04	H^6....	2,98
Brome.......	»	»	Br^2....	69,20
				100,00

J'ai indiqué plus haut, en traitant de la préparation du

bromure de propylène, la présence du bromure d'éthylène dans les produits les plus volatils que l'on obtient dans cette préparation. Je n'ai pas analysé ces produits volatils, mais j'ai constaté la formation du gaz oléfiant par la décomposition de l'alcool amylique, en traitant par l'iode les gaz qui résultent de cette décomposition.

Le propylène forme avec l'iode une combinaison liquide (1) qui gagne le fond des ballons, tandis que l'éthylène forme des cristaux qui en recouvrent les parois. Après les avoir lavés à l'eau, on a fortement exprimé ces cristaux entre des feuilles de papier et on les a purifiés par voie de cristallisation dans l'alcool. On les a obtenus ainsi sous forme de prismes incolores possédant la composition de l'iodure d'éthylène.

En voici l'analyse.

$0^{gr},812$ de matière ont donné 0,107 d'eau et 0,264 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	8,86	C^4....	8,57
Hydrogène...	1,44	H^4...	1,42
Iode........	»	I^2....	90,01
			100,00

On a encore pu signaler la présence du gaz butylène C^8H^8 parmi les produits de la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur. On trouvera plus loin une analyse du bromure de butylène qui est contenu dans les produits les moins volatils de la préparation du bromure de propylène.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'alcool amylique se décompose par la chaleur, on peut admettre que les produits qui tendent à se former sont l'eau et l'amylène, et qu'au moment de sa formation cet hydrogène carboné se dédouble.

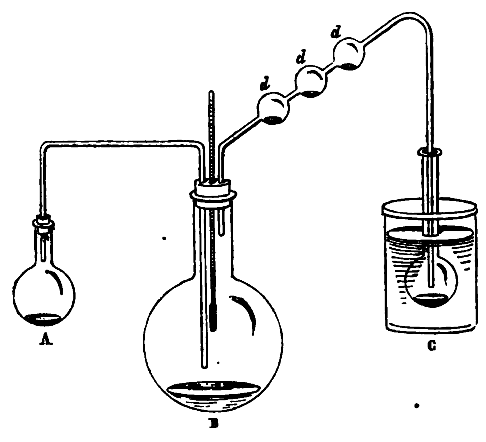
---

(1) BERTHELOT et LUCA, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIII, page 278.

Les principaux produits de ce dédoublement sont le gaz éthylène et le gaz propylène

$$C^{10} H^{10} = C^4 H^4 + C^6 H^6.$$

Bromure de propylène bromé. — Le brome attaque le bromure de propylène avec une difficulté extrême. Pour obtenir un produit de substitution, il faut faire arriver de la vapeur de brome dans les vapeurs du bromure de propylène, maintenu en ébullition dans un grand ballon.



Le ballon A reçoit le brome dont les vapeurs arrivent dans le grand ballon B, où se trouve le bromure de propylène bouillant. La réaction s'accomplit ainsi dans le ballon B où un grand espace est offert aux vapeurs. Celles du bromure de propylène se condensent sur les parois et dans le col du ballon B, et au besoin, si l'opération marche un peu vite, dans les boules *d*, *d*, *d*, tandis que les vapeurs de brome passent dans le ballon C, où elles se condensent. Quant à l'acide bromhydrique formé, il se dégage par le col du ballon C. Quand tout le brome contenu dans le ballon A a traversé le bromure de propylène, on interrompt un moment l'opération et on transvase le brome, qui n'a pas réagi, du ballon C dans le ballon A, où on le fait bouil-

lir de nouveau. On continue ainsi jusqu'à ce que le bromure de propylène ait absorbé une quantité de brome se rapprochant de celle que le calcul indique (4 parties de brome pour 5 parties de bromure de propylène).

On soumet alors le liquide bromé à la distillation fractionnée ; ce qui passe entre 180 et 200 degrés renferme le bromure de propylène bromé. On rectifie ce produit, et l'on recueille ce qui passe entre 190 et 197 degrés.

Voici l'analyse d'un liquide bromé qui a passé à 195 degrés.

$0^{gr},964$ de matière ont donné 0,141 d'eau et 0,4485 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	12,68	C^6.....	12,81
Hydrogène....	1,62	H^5....	1,78
Brome.......	»	Br^3....	85,41
			100,00

Le bromure de propylène bromé est un liquide incolore, son odeur est fortement irritante et très-tenace. Sa densité à 23 degrés est de 2,392. Il bout vers 195 degrés. Il attaque assez facilement les sels d'argent.

Bromure de propylène bromé de M. Cahours. — *Bromure de bromallyle* C^6H^5Br, Br^2. — On obtient un composé isomérique, sinon identique au précédent, en traitant le propylène bromé ou bromure d'allyle par le brome. Il est facile, comme on sait, de se procurer le bromure d'allyle en traitant le bromure de propylène par la potasse alcoolique. M. Cahours a observé que ce bromure d'allyle absorbe le brome avec énergie, comme le gaz propylène lui-même.

On le place dans un mélange réfrigérant et on y ajoute du brome par petites portions (4 parties de brome pour 3 parties de bromure d'allyle). La réaction, d'abord très-violente, se calme à mesure que l'on ajoute du brome, et l'on

obtient finalement un liquide qu'on lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, et que l'on dessèche ensuite sur du chlorure de calcium. Soumis à la distillation, ce liquide passe tout entier entre 190 et 200 degrés, et la plus grande partie passe à 195 degrés.

En voici l'analyse.

I. $0^{gr},814$ de matière ont donné 0,130 d'eau et 0,375 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},668$ de matière ont donné 0,114 d'eau et 0,309 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent en centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	12,56	12,61	C^6....	12,81
Hydrogène...	1,76	1,89	H^5...	1,78
Brome......	»	»	Br^3...	85,41
				100,00

Le bromure de bromallyle est un liquide incolore. Son odeur n'est pas irritante comme celle du composé précédent : elle rappelle plutôt celle du chloroforme. Sa densité à 23 degrés est de 2,392. Plongé dans un mélange réfrigérant, il demeure parfaitement liquide. Il bout vers 195 degrés et distille sans altération. Il réagit plus lentement sur les sels d'argent que le bromure de propylène bromé préparé par voie de substitution directe.

Tribromure d'allyle $C^6 H^5 Br^3$. — Ce composé est un isomère des deux précédents. On l'obtient en traitant l'iodure d'allyle par une fois et demie son poids de brome. On introduit l'iodure d'allyle dans un matras à long col qu'on place dans un mélange réfrigérant. On ajoute le brome par petites portions, et on laisse reposer du jour au lendemain. On trouve alors au fond du liquide une belle cristallisation d'iode, que l'on sépare à l'aide d'un entonnoir garni d'un tampon d'amiante. Le liquide, après avoir été lavé à la potasse et à l'eau pure, est déshydraté et dis-

tillé. Pendant la distillation, il se colore en brun noir et émet d'abondantes vapeurs d'iode. Le produit distillé est de nouveau lavé à la potasse et à l'eau, et puis soumis à une nouvelle distillation. Pendant cette opération, le thermomètre monte rapidement à 180 degrés, et la plus grande partie du liquide passe entre 210 et 220 degrés. Le liquide pourpre, qui distille entre 200 et 220 degrés, se prend en une masse de cristaux lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à la température de 0 degré. On sépare ces cristaux de l'eau mère qui les imprègne et qui les colore en rose, on les fond et on distille de nouveau, en ayant soin de rejeter les premières gouttes qui sont encore colorées en rose.

On obtient ainsi un liquide parfaitement incolore, neutre, bouillant de 217 à 218 degrés et se prenant à une température inférieure à 10 degrés en une masse solide. Quand le refroidissement du liquide est lent, il s'y dépose de magnifiques prismes, brillants, fusibles à 16 degrés. Cette matière est le tribromure d'allyle, comme le démontrent les analyses suivantes :

I. $1^{gr},0985$ de matière ont donné 0,184 d'eau et 0,5285 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},7895$ de matière ont donné 0,118 d'eau et 0,378 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},6155$ de matière décomposés par la chaux ont donné 1,220 de bromure d'argent.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone......	13,11	13,05	»	C^6....	12,81
Hydrogène....	1,86	1,65	»	H^5....	1,78
Brome.......	»	»	84,34	Br^3....	85,41
					100,00

A 23 degrés, la densité du tribromure d'allyle est de 2,436. Il bout de 217 à 218 degrés et distille sans altération. Son odeur n'est pas désagréable. La potasse alcoolique le transforme en un produit éthéré qui bout vers 135 degrés. On voit que ses propriétés diffèrent de celles du composé précédent. On pourrait expliquer ce fait en supposant que les molécules de brome sont combinées d'une manière différente dans les deux composés isomériques; le bromure de propylène bromé peut être envisagé, en effet, comme un composé diatomique, tandis que le tribromure d'allyle solide est un composé triatomique. Les formules suivantes exprimeraient ces relations :

Type.	Bromure de propylène.	Bromure de propylène bromé. Bromure de bromallyle.
$\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} C^6H^6 \\ Br^2 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} C^6(H^5Br) \\ Br^2 \end{matrix}\right.$
Type.	Tribromure d'allyle.	
$\left\{\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ Br^3 \end{matrix}\right.$	

Bromure de butylène $C^8H^8Br^2$. — Ce composé existe en petite quantité dans le liquide que l'on obtient en traitant par le brome les gaz provenant de la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur. En soumettant à de nombreuses distillations fractionnées les produits bromés volatils au-dessus de 150 degrés, on a fini par obtenir une certaine quantité d'un liquide bromé, incolore, bouillant vers 158 degrés, et qui offrait la composition du bromure de butylène découvert par Faraday.

$0^{gr},591$ de ce produit ont donné 0,189 d'eau et 0,471 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	21,73	C^8....	22,22
Hydrogène..	3,56	H^8....	3,70
Brome......	»	Br^2...	74,08
			100,00

On n'a pu signaler avec certitude la présence du bromure d'amylène parmi les produits les moins volatils de la préparation du bromure de propylène. Ces produits paraissent être très-peu volatils et se décomposent par la distillation en noircissant et en dégageant continuellement d'épaisses vapeurs d'acide bromhydrique.

SUR LA FORMATION ARTIFICIELLE DE LA GLYCÉRINE;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Si l'on compare la composition de l'éther bromhydrique C^6H^5Br à celle de l'alcool $C^4H^6O^2$, on voit qu'en se transformant en alcool cet éther échange son brome contre de l'oxygène et fixe un équivalent d'eau. Cela revient à dire que, dans cette réaction, un équivalent de brome peut être remplacé par le groupe HO^2.

J'ai réussi à démontrer (1) que cette substitution peut être réalisée même dans des composés renfermant 2 équivalents de brome ou d'iode. En partant d'un composé $C^nH^nBr^2$, on arrive, en effet, par la substitution du groupe HO^2 à chacun des équivalents de brome, à préparer, par voie synthétique, une série de corps neutres, capables de s'unir à 2 équivalents d'acide pour former des éthers. Ce sont les alcools diatomiques que j'ai appelés *glycols* et dont l'étude détaillée fera l'objet d'un Mémoire spécial.

Ce fait étant établi, il m'a semblé que l'on pourrait tenter de réaliser ces substitutions inverses dans des composés renfermant 3 équivalents de brome et obtenir ainsi des corps analogues aux alcools, mais renfermant 6 équivalents d'oxygène et pouvant se combiner à 3 molécules d'un acide monobasique. La glycérine étant, parmi ces al-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, juillet 1856.

cools triatomiques, un des plus simples et des mieux définis, grâce aux travaux de M. Berthelot, j'ai essayé d'abord de la former artificiellement en mettant en usage les procédés qui m'avaient réussi pour la synthèse des glycols.

Ces procédés consistent à préparer des composés bromés convenables, à les traiter par des sels d'argent et à décomposer par la potasse les composés obtenus dans cette réaction. Le composé qui pouvait donner de la glycérine à l'aide de cette méthode est le bromure $C^6 H^5 Br^3$. J'ai indiqué (pages 386 à 388) trois procédés pour la préparation de ce composé, et j'ai démontré que les bromures que l'on obtient dans ces divers cas ne sont pas identiques entre eux.

Le bromure de bromallyle, que M. Cahours a obtenu en traitant le bromure d'allyle par le brome, réagit sur l'acétate d'argent; mais, en opérant sur 48 grammes de ce bromure, qui a décomposé 90 grammes d'acétate d'argent, je n'ai pas obtenu une trace d'un produit volatil au-dessus de 200 degrés. Il ne s'est donc pas formé, dans cette expérience, de triacétine, qui bout vers 268 degrés. Sans doute qu'une molécule d'acide bromhydrique se détache dans cette circonstance du composé $C^6 H^5 Br^3$ et qu'il se forme le bromure $C^6 H^4 Br^2$ qui donne, en réagissant sur l'acétate d'argent, un éther acétique du glycol $C^6 H^6 O^4$. Je reviendrai sur cette réaction.

Le bromure de propylène bromé, préparé par voie de substitution directe avec le bromure de propylène, réagit plus facilement sur l'acétate d'argent que le composé précédent. La réaction principale s'accomplit dans le sens qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire qu'il se forme probablement une combinaison du glycol $C^6 H^6 O^4$, qui est à la glycérine $C^6 H^8 H^6$ ce que l'alcool allylique $C^6 H^6 O^2$ est au propylglycol $C^6 H^8 O^4$ (1).

Mais, à côté de cette réaction principale, on observe

---

(1) $C^6 H^8 O^6 - 2 HO = C^6 H^6 O^4$;
$C^6 H^8 O^4 - 2 HO = C^6 H^6 O^2$.

toujours dans ce cas une réaction secondaire qui paraît donner naissance à une petite quantité de triacétine ou d'un produit analogue. Du moins, ayant répété quatre fois cette opération, j'ai toujours obtenu, en traitant convenablement et en distillant les produits auxquels elle donne naissance, une petite quantité d'un liquide volatil au-dessus de 250 degrés. Ce liquide, plus dense que l'eau, s'est dissous facilement dans une solution bouillante de baryte en formant de l'acétate de baryte. La liqueur, débarrassée de l'excès de baryte et évaporée à siccité, a cédé à l'alcool absolu froid une substance visqueuse, soluble dans l'eau, volatile dans le vide, et se décomposant vivement sous l'influence de l'iodure de phosphore, en donnant un produit volatil et qui s'est condensé en petites gouttelettes denses, insolubles dans l'eau et colorées. Ces caractères rappellent ceux de la glycérine; voici, au surplus, l'analyse du liquide volatil au-dessus de 250 degrés :

0gr,296 de matière ont donné 0,171 d'eau et 0,517 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie. Triacétine.
Carbone.....	47,6	C^{18}....	49,5
Hydrogène...	6,4	H^{14}....	6,4
Oxygène.....	»	O^{12}....	44,1
			100,0

Ces résultats ne sont pas assez corrects pour que je puisse en conclure que le produit analysé était de la triacétine. Je crois néanmoins qu'ils permettent de regarder, sinon comme démontré, du moins comme probable, le fait de la formation d'une petite quantité d'une acétine, dans les conditions qui viennent d'être indiquées. Pour lever les doutes que je conserve à cet égard, je me propose de répéter cette expérience sur une grande échelle.

Les résultats que je vais indiquer maintenant sont plus satisfaisants et ne laissent aucun doute sur la possibilité de la formation artificielle de la glycérine.

Le tribromure d'allyle, décrit page 91, réagit facilement sur l'acétate d'argent.

115 grammes de ce composé ont été mélangés avec 205 grammes d'acétate d'argent et une quantité d'acide acétique cristallisable, suffisante pour transformer le mélange en une bouillie épaisse. Cette bouillie a été introduite dans un ballon à long col, qui a été chauffé pendant huit jours au bain d'huile à une température de 120 à 125 degrés. Au bout de ce temps, tout l'argent était transformé en bromure; on reconnaît facilement qu'il en est ainsi à ce qu'une petite portion du mélange jetée sur un filtre y laisse un résidu entièrement fusible. On a délayé alors tout le mélange dans l'éther, on a filtré et on a lavé à l'éther le précipité de bromure d'argent. Les liqueurs filtrées ont été soumises à la distillation, d'abord au bain-marie pour en retirer l'éther, puis à feu nu, jusqu'à ce que tout l'acide acétique ayant distillé, le thermomètre marquât 140 degrés. Le résidu, un peu noirci, a été redissous dans l'éther, et la solution a été traitée par de la chaux éteinte délayée dans l'éther. La liqueur éthérée filtrée a laissé après l'évaporation $15^{gr},5$ d'une huile légèrement colorée en jaune et parfaitement neutre.

Soumise à la distillation, cette huile n'a donné que quelques gouttes de liquide passant au-dessous de 250 degrés. La plus grande partie a passé à 268 degrés. Le liquide distillé était parfaitement incolore, plus dense que l'eau, doué d'une légère odeur acétique qui se développait surtout à chaud. Il se dissolvait facilement par l'agitation dans l'eau de baryte. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},370$ de matière ont donné 0,220 d'eau et 0,6665 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	49,12	C^{18}....	49,54
Hydrogène...	6,60	H^{14}....	6,42
Oxygène.....	»	O^{12}....	44,04
			100,00

La formule

$$C^{18}H^{14}O^{12}$$

est celle de la triacétine découverte par M. Berthelot. Pour prouver que le produit analysé renfermait en effet 3 équivalents d'acide acétique pour 1 équivalent de glycérine, on en a saponifié $0^{gr},647$ par l'eau de baryte. Après avoir fait bouillir la liqueur, on y a fait passer un courant d'acide carbonique pour la débarrasser de l'excès de baryte. La liqueur soumise de nouveau à l'ébullition, et renfermant de l'acétate de baryte en dissolution, a été filtrée et précipitée par l'acide sulfurique. On a recueilli $0^{gr},974$ de sulfate de baryte. Cette quantité de sulfate de baryte correspond à 2,8, c'est-à-dire 3 équivalents d'acide sulfurique.

Une certaine quantité de cette triacétine artificielle a été saponifiée par l'eau de baryte. La liqueur débarrassée de l'excès de baryte, a été évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu a été digéré par l'alcool absolu et froid. Avant de filtrer, on a ajouté au liquide alcoolique une petite quantité d'éther dans le but de précipiter l'acétate de baryte aussi complétement que possible. Le liquide alcoolique a laissé, après l'évaporation au bain-marie, un produit sirupeux. Ce produit n'avait pas encore la saveur sucrée de la glycérine. Aussi ma première pensée a-t-elle été que c'était un isomère de cette substance. Mais après avoir été distillée dans le vide, elle en a montré tous les caractères. Cette distillation a pu être exécutée facilement à une température de 200 degrés environ. On a obtenu ainsi un liquide parfaitement incolore, très-visqueux, *doué d'une saveur sucrée*

franche, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. L'éther ajouté en petite quantité à la solution alcoolique n'a rien précipité. Ce liquide, doué des propriétés de la glycérine, en avait aussi la composition, comme le montrent les nombres suivants.

$0^{gr},301$ de matière ont donné $0^{gr},242$ d'eau et 0,439 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	39,77	C^6....	39,13
Hydrogène....	8,95	H^8....	8,69
Oxygène.....	»	O^6....	54,22
			100,00

Pour vérifier, par une autre réaction, l'identité de cette glycérine avec la glycérine ordinaire, on l'a traitée par l'iodure de phosphore PhI^2. Une réaction vive s'est manifestée aussitôt, et l'on a obtenu de l'iodure d'allyle.

Je rattacherai aux faits précédemment exposés quelques considérations qui les mettront, je l'espère, dans leur véritable jour.

Le tribromure d'allyle qui a donné naissance à la glycérine n'est pas un composé glycérique. Il est simplement isomérique, mais non pas identique à la tribromhydrine $C^6 H^5 Br^3$. Si néanmoins ce tribromure donne, en réagissant sur l'acétate d'argent, un composé glycérique, il faut attribuer ce fait à un changement moléculaire qui survient au moment même de la réaction, et qui est dû à la puissante affinité du brome pour l'argent.

Le tribromure d'allyle se forme par l'action du brome sur l'iodure d'allyle, qui est lui-même le produit de la décomposition et de la transformation complète de la glycérine. Régénérer de la glycérine avec l'iodure d'allyle, c'est

remonter de la série allylique à la série glycérique, c'est en réalité former la glycérine artificiellement et par voie synthétique.

Quoi qu'il en soit, le fait de la formation de la glycérine à l'aide de l'iodure d'allyle, composé qui renferme certainement le radical $C^6 H^5$, semble confirmer l'exactitude des vues que j'ai émises, il y a quelque temps, sur la constitution de la glycérine dont je représente la constitution par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6 H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Ce composé renferme évidemment un radical triatomique. De monoatomique qu'il est dans l'iodure d'allyle, nous voyons, en effet, le groupe $C^6 H^5$ devenir triatomique dans le tribromure d'allyle, comme le fer devient triatomique lorsque le protochlorure de fer se transforme en perchlorure en absorbant du chlore. Il n'y a à cet égard entre le fer et l'allyle, que cette différence, que le premier double sa molécule pour devenir triatomique.

Tout le monde saisira l'analogie qui existe entre les formules suivantes, destinées à exprimer les transformations que nous pouvons faire subir à l'iodure de fer d'un côté, à l'iodure d'allyle de l'autre.

$$2\,Fe\,I + Br^2 = I^2 + Fe^2 Br^3;$$

Iodure de fer. Perbromure de fer.

$$C^6 H^5 I + Br^3 = I + C^6 H^5 Br^3.$$

Iodure d'allyle. Tribromure d'allyle.

$$Fe^2 Br^3 + 3\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = 3\,Ag\,Br + \left.\begin{matrix} Fe^2 \\ (C^4 H^3 O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6;$$

Perbromure de fer. Acétate d'argent. Bromure d'argent. Acétate de peroxyde de fer.

$$C^6 H^5 Br^3 + 3\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} O^2\right) = 3\,Ag\,Br + \left.\begin{matrix} C^6 H^5 \\ (C^4 H^3 O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Tribromure d'allyle. Acétate d'argent. Bromure d'argent. Triacétine.

$$\left.\begin{matrix} Fe^{2} \\ (C^{4}H^{3}O^{2})^{3} \end{matrix}\right\} O^{6} + 3 \left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} = 3 \left(\left.\begin{matrix} K \\ C^{4}H^{3}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{2} \right) + \left\{\begin{matrix} Fe^{2} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{6};$$

Acétate de peroxyde de fer. — Potasse. — Acétate de potasse. — Hydrate de peroxyde de fer.

$$\left.\begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ (C^{4}H^{3}O^{2})^{3} \end{matrix}\right\} O^{6} + 3 \left\{\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O^{2} = 3 \left(\left.\begin{matrix} K \\ C^{4}H^{3}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{2} \right) + \left\{\begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ H^{3} \end{matrix}\right\} O^{6} \text{ (1).}$$

Triacétine. — Acétate de potasse. — Glycérine.

On voit qu'il existe une analogie remarquable entre l'acétate de peroxyde de fer et l'acétine, entre l'hydrate de peroxyde de fer et la glycérine. Cette analogie n'est-elle pas de nature à nous fixer sur le véritable équivalent de l'acétate ou du sulfate de sesquioxyde de fer? Nous le pensons. On a quelquefois écrit la formule du sulfate de sesquioxyde de fer libre SO^{3} *fe* O, *fe* exprimant l'équivalent du *ferricum*. Il semble que cette formule doive être rejetée et que l'ancienne formule

$$3\,SO^{3},\ Fe^{2}O^{3},$$

que l'on peut écrire

$$\left.\begin{matrix} Fe^{2} \\ (SO^{2})^{3} \end{matrix}\right\} O^{6},$$

représente le vrai équivalent du sulfate de sesquioxyde de fer, lorsqu'il est libre, bien entendu; car lorsqu'il entre en combinaison pour former un alun, il est possible que sa molécule se divise.

Telles sont quelques-unes des conséquences qui se rattachent immédiatement et naturellement aux faits que je viens d'exposer.

(1) L'analogie qui existe entre la glycérine et le sesquioxyde de fer a été indiquée pour la première fois dans mon Mémoire sur les radicaux organiques (1855).

RECHERCHES SUR LE LITHIUM ET LES SELS DE LITHINE ;

PAR M. L. TROOST,
Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé des Sciences Physiques.

Les métaux rares se présentent constamment comme des substances intermédiaires placées entre les types principaux adoptés par M. Thenard dans sa classification pratique.

Parmi ces substances, la lithine, découverte par Arfvedson, et son métal isolé par Davy, mais réellement connu seulement depuis les beaux travaux de MM. Bunsen et Matthiessen, constituent aujourd'hui, grâce aux résultats obtenus par Berzelius, R. Hermann, Rammelsberg, Hugo Müller, Mayer, etc., un des sujets les plus intéressants de la chimie minérale.

Les recherches si curieuses d'un illustre savant allemand, M. Liebig, nous ont d'ailleurs montré qu'à son importance théorique la lithine joindra peut-être une certaine valeur pratique dès qu'on en aura obtenu des quantités assez considérables pour tenter des applications industrielles.

Les travaux entrepris jusqu'à ce jour n'ont pu être faits qu'avec des poids assez faibles de lithine, à raison de la peine que donne son extraction. Cependant l'étude complète des propriétés des sels de lithine, leur détermination cristallographique, présentent des difficultés spéciales qu'on ne peut lever qu'en opérant sur de grandes masses.

J'ai été assez heureux pour pouvoir me procurer, pendant l'Exposition universelle de 1855, une abondante provision du minerai de lithine le plus commun, le lépidolite. Ces matériaux m'ont permis d'entreprendre un travail d'ensemble, dont je présente ici les premiers résultats. Ces recherches ont été faites à l'École Normale dans le laboratoire de M. H. Sainte-Claire Deville, mon maître, dont les bienveillants conseils m'ont toujours soutenu.

La lithine a été découverte, en 1817, par Arfvedson (1): c'est dans le pétalite d'Utö qu'il a d'abord constaté l'existence de ce nouvel alcali, auquel Berzelius donna immédiatement le nom de *lithion* pour rappeler qu'il a été trouvé dans le règne minéral, tandis que les deux autres l'ont été dans le règne végétal.

On a, depuis, trouvé cette même base dans plusieurs autres espèces minérales, telles que le triphane ou spodumen qui se rencontre à Utö et en Amérique, le lépidolite ou mica rose de Bohême, la triphylline de Bavière, l'ambligonite, la minette des Vosges (2), etc., enfin dans certaines eaux minérales, telles que celles de Carlsbad.

La plupart de ces minéraux ne se trouvent qu'en quantité peu considérable dans les localités que je viens de citer. Un seul paraît très-abondant, c'est le lépidolite, qui forme des montagnes entières en Bohême, où on l'emploie pour les constructions, pour les piédestaux, les obélisques, etc.

L'extraction de la lithine ne s'obtient, dans tous les cas, que par un traitement long et pénible qui n'en donne d'ailleurs que de petites proportions, 4 à 5 pour 100 au plus. Cependant l'intérêt excité par une base voisine, par ses propriétés, de la potasse et de la soude a déterminé un grand nombre de chimistes à s'occuper de la préparation de la lithine et de ses principaux composés.

Ses réactions principales ont d'abord été vérifiées dans tous les pays : on a analysé les minéraux qui la renferment, on a donné des procédés pour l'extraire, pour l'isoler des autres alcalis; plusieurs sels ont été successivement décrits, et enfin le métal a, dans ces derniers temps, été préparé par MM. Bunsen et Matthiessen, qui en ont décrit les propriétés les plus saillantes.

Dès l'origine, Berzelius avait placé la lithine immédiate-

(1) *Afhandlingar i Kemi, Fisik och Mineralogie*, tome VII. Stockholm, 1818.
(2) M. Delesse.

ment après la potasse et la soude; mais on est allé plus loin : on a voulu établir l'isomorphisme de la lithine avec la soude ou la potasse; plusieurs chimistes ont cru la lithine susceptible de remplacer la soude en proportion quelconque dans un même composé.

Cet isomorphisme n'a cependant jamais été suffisamment établi. Rammelsberg (1) avait cru pouvoir le conclure de l'analyse du phosphate double de lithine et de soude, indiqué d'abord par Berzelius; mais les recherches récentes de Mayer (2) ont démontré que ce produit était un mélange de plusieurs corps que des lavages suffisants auraient séparés.

L'analogie de la lithine avec la potasse et la soude n'a pas été bien rigoureusement démontrée. L'existence du sulfate double de lithine et d'alumine, analogue aux aluns de potasse et de soude, eût été un puissant argument; aussi tous les chimistes l'ont-ils cherché, quelques-uns même ont cru l'obtenir (3) : mais, vérification faite, il s'est trouvé que les petits cristaux octaédriques étaient de l'alun à base de potasse ou d'ammoniaque provenant de dissolutions impures.

En opérant sur des liqueurs chimiquement pures, on n'a pas trace de composé analogue aux aluns.

Il n'existe pas non plus de bisulfate de lithine analogue au bisulfate de potasse ou de soude. Enfin, les propriétés connues des principaux sels de lithine semblent souvent les éloigner des sels alcalins correspondants.

Les résultats obtenus par M. Regnault dans la recherche des chaleurs spécifiques des métaux alcalins nous montrent également le lithium comme s'éloignant sensiblement du potassium et du sodium.

C'est cette incertitude sur les analogies de la lithine avec

---

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 87.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. 98, s 193.

(3) *Archiv. der Pharmacie*, B. 44, s. 407.

les alcalis, malgré le grand nombre de travaux partiels publiés sur cette matière, qui m'a décidé à entreprendre de nouvelles recherches pour essayer de déterminer la place que doit occuper le lithium dans la série des métaux.

Je me suis, dans ce premier travail, attaché surtout à l'étude des sels les plus communs, tels que le chlorure, le carbonate, le sulfate et le nitrate, espérant trouver dans ces composés les caractères nécessaires pour rapprocher la lithine des alcalis ou pour l'en éloigner avec quelque apparence de raison. L'examen approfondi des propriétés de ces sels m'a permis de reconnaître plusieurs faits importants qui avaient jusqu'ici échappé à l'observation. Du reste, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour être sûr d'obtenir un sel déterminé de lithine sont jusqu'ici si mal connues, que beaucoup de composés préparés une fois n'ont pu être reproduits par d'autres chimistes. J'aurai soin de décrire aussi exactement que possible les circonstances dans lesquelles se sont produits les corps que j'ai obtenus. Je me réserve de donner prochainement de nouveaux détails sur un certain nombre de sels dont je ne parlerai ici que très-succinctement, soit parce qu'ils m'ont paru moins intéressants, soit parce que je n'ai pas encore eu le temps de les étudier complétement.

Lithium.

C'est un métal solide à la température ordinaire; il a l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air parfaitement sec; dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup moins mou que le potassium et le sodium. C'est le plus léger de tous les corps connus. Sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est 0,59; il flotte sur l'huile de naphte; son équivalent est 6,5, son volume atomique 11. Il fond à 180 degrés. A cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec; j'ai pu le fondre et le couler à l'air ordinaire dans des

vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen en a fait des fils; je l'ai moi-même laminé à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et alors il brûle tranquillement avec une flamme blanche.

Cette coloration blanche me paraît due à de la vapeur de lithium, car j'ai pu constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube de fer traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif. L'hydrogène enflammé à la sortie du tube brûlait avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium.

Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

MM. Bunsen et Matthiessen ont constaté qu'il attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

Alliages. — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlo-

les alcalis, malgré le grand nombre de travaux partiels publiés sur cette matière, qui m'a décidé à entreprendre de nouvelles recherches pour essayer de déterminer la place que doit occuper le lithium dans la série des métaux.

Je me suis, dans ce premier travail, attaché surtout à l'étude des sels les plus communs, tels que le chlorure, le carbonate, le sulfate et le nitrate, espérant trouver dans ces composés les caractères nécessaires pour rapprocher la lithine des alcalis ou pour l'en éloigner avec quelque apparence de raison. L'examen approfondi des propriétés de ces sels m'a permis de reconnaître plusieurs faits importants qui avaient jusqu'ici échappé à l'observation. Du reste, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour être sûr d'obtenir un sel déterminé de lithine sont jusqu'ici si mal connues, que beaucoup de composés préparés une fois n'ont pu être reproduits par d'autres chimistes. J'aurai soin de décrire aussi exactement que possible les circonstances dans lesquelles se sont produits les corps que j'ai obtenus. Je me réserve de donner prochainement de nouveaux détails sur un certain nombre de sels dont je ne parlerai ici que très-succinctement, soit parce qu'ils m'ont paru moins intéressants, soit parce que je n'ai pas encore eu le temps de les étudier complétement.

Lithium.

C'est un métal solide à la température ordinaire; il a l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air parfaitement sec; dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup moins mou que le potassium et le sodium. C'est le plus léger de tous les corps connus. Sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est 0,59; il flotte sur l'huile de naphte; son équivalent est 6,5, son volume atomique 11. Il fond à 180 degrés. A cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec; j'ai pu le fondre et le couler à l'air ordinaire dans des

vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen en a fait des fils; je l'ai moi-même laminé à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et alors il brûle tranquillement avec une flamme blanche.

Cette coloration blanche me paraît due à de la vapeur de lithium, car j'ai pu constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube de fer traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif. L'hydrogène enflammé à la sortie du tube brûlait avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium.

Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

MM. Bunsen et Matthiessen ont constaté qu'il attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

Alliages. — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlo-

les alcalis, malgré le grand nombre de travaux partiels publiés sur cette matière, qui m'a décidé à entreprendre de nouvelles recherches pour essayer de déterminer la place que doit occuper le lithium dans la série des métaux.

Je me suis, dans ce premier travail, attaché surtout à l'étude des sels les plus communs, tels que le chlorure, le carbonate, le sulfate et le nitrate, espérant trouver dans ces composés les caractères nécessaires pour rapprocher la lithine des alcalis ou pour l'en éloigner avec quelque apparence de raison. L'examen approfondi des propriétés de ces sels m'a permis de reconnaître plusieurs faits importants qui avaient jusqu'ici échappé à l'observation. Du reste, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour être sûr d'obtenir un sel déterminé de lithine sont jusqu'ici si mal connues, que beaucoup de composés préparés une fois n'ont pu être reproduits par d'autres chimistes. J'aurai soin de décrire aussi exactement que possible les circonstances dans lesquelles se sont produits les corps que j'ai obtenus. Je me réserve de donner prochainement de nouveaux détails sur un certain nombre de sels dont je ne parlerai ici que très-succinctement, soit parce qu'ils m'ont paru moins intéressants, soit parce que je n'ai pas encore eu le temps de les étudier complétement.

Lithium.

C'est un métal solide à la température ordinaire; il a l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air parfaitement sec; dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup moins mou que le potassium et le sodium. C'est le plus léger de tous les corps connus. Sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est 0,59; il flotte sur l'huile de naphte; son équivalent est 6,5, son volume atomique 11. Il fond à 180 degrés. A cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec; j'ai pu le fondre et le couler à l'air ordinaire dans des

vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen en a fait des fils; je l'ai moi-même laminé à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et alors il brûle tranquillement avec une flamme blanche.

Cette coloration blanche me paraît due à de la vapeur de lithium, car j'ai pu constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube de fer traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif. L'hydrogène enflammé à la sortie du tube brûlait avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium.

Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

MM. Bunsen et Matthiessen ont constaté qu'il attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

Alliages. — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlo-

les alcalis, malgré le grand nombre de travaux partiels publiés sur cette matière, qui m'a décidé à entreprendre de nouvelles recherches pour essayer de déterminer la place que doit occuper le lithium dans la série des métaux.

Je me suis, dans ce premier travail, attaché surtout à l'étude des sels les plus communs, tels que le chlorure, le carbonate, le sulfate et le nitrate, espérant trouver dans ces composés les caractères nécessaires pour rapprocher la lithine des alcalis ou pour l'en éloigner avec quelque apparence de raison. L'examen approfondi des propriétés de ces sels m'a permis de reconnaître plusieurs faits importants qui avaient jusqu'ici échappé à l'observation. Du reste, les conditions dans lesquelles il faut se placer pour être sûr d'obtenir un sel déterminé de lithine sont jusqu'ici si mal connues, que beaucoup de composés préparés une fois n'ont pu être reproduits par d'autres chimistes. J'aurai soin de décrire aussi exactement que possible les circonstances dans lesquelles se sont produits les corps que j'ai obtenus. Je me réserve de donner prochainement de nouveaux détails sur un certain nombre de sels dont je ne parlerai ici que très-succinctement, soit parce qu'ils m'ont paru moins intéressants, soit parce que je n'ai pas encore eu le temps de les étudier complétement.

Lithium.

C'est un métal solide à la température ordinaire; il a l'éclat de l'argent et le conserve dans l'air parfaitement sec; dans l'air humide, il se ternit peu à peu. Il est beaucoup moins mou que le potassium et le sodium. C'est le plus léger de tous les corps connus. Sa densité, déterminée par MM. Bunsen et Matthiessen, est 0,59; il flotte sur l'huile de naphte; son équivalent est 6,5, son volume atomique 11. Il fond à 180 degrés. A cette température, comme à la température ordinaire, il n'est pas attaqué par l'oxygène sec; j'ai pu le fondre et le couler à l'air ordinaire dans des

vases en fer sans qu'il se ternisse. M. Bunsen en a fait des fils; je l'ai moi-même laminé à l'air sans précaution jusqu'à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier. A une température élevée, le lithium s'enflamme, et alors il brûle tranquillement avec une flamme blanche.

Cette coloration blanche me paraît due à de la vapeur de lithium, car j'ai pu constater la volatilité de ce métal en le chauffant dans une nacelle en fer placée dans un tube de fer traversé par un courant d'hydrogène et porté au rouge vif. L'hydrogène enflammé à la sortie du tube brûlait avec cette même flamme blanche.

Le soufre attaque le lithium au-dessous de sa température de fusion et forme avec lui un sulfure jaune soluble dans l'eau. Le phosphore donne avec ce métal un composé brun qui, au contact de l'eau, se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; le chlore, le brome et l'iode attaquent le lithium à la température ordinaire.

Le lithium recouvre le fer bien décapé d'une couche analogue à celle de l'étain. Il attaque fortement l'argent, l'or, le platine, et perce la lame sur laquelle on le fond.

Le lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium.

Pour déterminer son inflammation, il faut le projeter sur l'acide sulfurique concentré.

MM. Bunsen et Matthiessen ont constaté qu'il attaque le verre et la porcelaine à une température inférieure à celle de sa fusion.

Alliages. — Le lithium forme avec le potassium et le sodium des alliages dont quelques-uns sont plus légers que l'huile de naphte. On peut les obtenir soit en mettant en contact les deux métaux, soit en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de lithium à l'aide d'une douce chaleur. Il n'est pas nécessaire d'employer, pour cette opération, du chlorure de lithium pur; un mélange de chlo-

rures alcalins peut parfaitement servir. Le produit de la réaction du sodium, par exemple, est un alliage encore riche en sodium et qui va au fond de l'huile de naphte. Pour l'enrichir en lithium, il suffit de le plonger dans un verre contenant de l'eau à sa partie inférieure, et, au-dessus, de l'huile de naphte. Le sodium décompose l'eau avant le lithium, et on obtient bientôt un globule qui vient flotter à la surface de l'huile. Cette dernière réaction pourra peut-être être utilisée pour préparer le lithium. Elle montre, de plus, que le métal s'éloigne des métaux alcalins pour se rapprocher du magnésium qu'on prépare par ce procédé.

Équivalent du lithium. — L'équivalent du lithium a d'abord été déterminé par Arfvedson qui trouva 10,224 (127,8). Ce nombre était déduit de l'analyse de sels impurs contenant encore un peu de potasse ou de soude. Il en est de même des équivalents 10,376 (129,7), trouvé par Vauquelin, et 10,168 (127,1), obtenu par Kralowanszki. Les recherches ultérieures ont démontré que ce nombre est beaucoup trop fort. Gmelin, en opérant sur des sels plus purs, a trouvé 7,648 (95,6).

R. Hermann conclut de ses expériences que l'équivalent de Gmelin était encore beaucoup trop élevé; il donna le chiffre 6,08 (76).

Des divergences aussi considérables entre les résultats obtenus par les différents chimistes déterminèrent Berzelius à reprendre cette question.

A la suite d'une première série d'expériences, il fixa l'équivalent du lithium à 6,456 (80,37), puis, bientôt après, un plus grand nombre d'observations le conduisirent à porter cet équivalent à 6,505 (81,32).

Les expériences des chimistes actuels tendraient à élever encore un peu ce nombre. R. Hagen a donné 6,524 (81,556).

MM. Bunsen et Matthiessen, à la suite de leurs expériences

sur le lithium, ont proposé le chiffre 6,536 (81,75). Enfin M. Mallet (1) voudrait porter ce nombre à 6,95 (86,90).

De semblables résultats ont fait douter de l'exactitude du nombre 6,5, admis depuis les recherches de l'illustre maître suédois. Mais si l'on ne peut plus avoir une entière confiance dans ce chiffre, on ne peut pas davantage admettre sans contrôle les déterminations plus récentes. Les différences entre les résultats obtenus par d'habiles chimistes n'ont fait que démontrer la difficulté de déterminer l'équivalent du lithium, et la nécessité de nouvelles recherches dans lesquelles on devra discuter le degré de certitude de la méthode employée. Les divergences sont en effet presque toujours dues à l'emploi de procédés qui ne peuvent pas donner une exactitude complète. J'en citerai seulement deux exemples :

Si les nombres beaucoup trop forts que j'ai d'abord cités trouvent une explication facile dans l'emploi de sels impurs, il n'en est pas de même au premier abord du nombre trop faible 6,08 (76), donné par R. Hermann. Pour s'en rendre compte, il faut remarquer que cet observateur fit cette détermination en dissolvant dans l'acide sulfurique un poids connu de carbonate de lithium *fondu* et en pesant le poids de sulfate obtenu. Or je démontrerai plus loin que le carbonate de lithine subit un commencement de décomposition bien au-dessous de sa température de fusion et que, par conséquent, le poids de sulfate qu'obtient Hermann correspond en réalité à une quantité de carbonate bien supérieure à celle qu'il croyait employer; le chiffre 6,08 est donc inférieur à l'équivalent réel.

Quant au chiffre 6,95 (86,90), donné par M. Mallet, il a été obtenu par une méthode dont l'exactitude est très-contestable. M. Mallet prend un poids connu de chlorure de lithium fondu, il le dissout et en précipite le chlore par une

---

(1) SILL., *Am. J.* [2], tome XXII, page 349.

dissolution de nitrate d'argent. Du poids du chlorure d'argent obtenu, il déduit le poids du chlore, et, par différence, le poids du lithium.

Or le chlorure de lithium en dissolution subit pendant qu'on l'évapore une décomposition partielle qui donne naissance à de la lithine et à de l'acide chlorhydrique. De plus, le chlorure de lithium maintenu en fusion au contact de l'air perd du chlore et devient alcalin. Ces deux faits, que j'ai toujours constatés, n'ont pas échappé à M. Mallet. Pour éviter le premier inconvénient, il ajoute au chlorure dissous une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque; ce procédé réussit, en effet, comme par le chlorure de magnésium, et la décomposition est beaucoup moins rapide. Pour éviter la deuxième cause d'erreur, M. Mallet fond le chlorure dans un creuset de platine fermé. Évidemment, ces deux précautions sont excellentes pour retarder la décomposition du chlorure de lithium; mais cette décomposition est-elle complétement annulée, comme le pense le chimiste américain? C'est ce que l'on ne peut admettre sans vérification. Or cette vérification suppose connu l'équivalent exact du lithium. Je ne crois donc pas que le procédé employé soit susceptible de conduire avec certitude au but que l'auteur s'est proposé. Une très-faible erreur sur le chlore dont l'équivalent est très-grand entraînerait d'ailleurs une erreur relativement considérable sur l'équivalent très-faible du lithium.

L'identité des résultats obtenus par M. Mallet dans trois expériences faites dans les mêmes conditions ne prouve rien en faveur de la méthode qu'il emploie. Toute impureté tendrait aussi à élever l'équivalent du lithium. Le chiffre 6,95 est une limite supérieure.

J'ai fait moi-même une série d'expériences dans le but de déterminer l'équivalent du lithium.

Je prends le carbonate de lithine préparé en précipitant le chlorure de lithium pur, à l'aidedu carbonate d'ammoniaque; je lave le précipité blanc ainsi obtenu en le met-

tant plusieurs fois en suspension dans un grand excès d'eau distillée. La poudre bien lavée est ensuite dissoute dans l'eau chargée d'acide carbonique. C'est le carbonate cristallisé, provenant de l'évaporation incomplète de cette dissolution, que j'emploie, après l'avoir desséché à la température de 200 degrés environ sur un bain de sable.

Je détermine dans deux expériences distinctes la lithine et l'acide carbonique.

Pour avoir la lithine, je traite un poids connu de carbonate par l'acide sulfurique, et je pèse le sulfate fondu obtenu.

Pour déterminer l'acide carbonique, je calcine le carbonate avec un excès de silice pure; la perte de poids me donne le poids de l'acide carbonique.

Cette première série d'expériences m'a toujours donné un nombre très-voisin de 6,5. Je continuerai donc à admettre l'équivalent de Berzelius.

Je ne donne cependant pas encore ce nombre comme définitif; je reprendrai ces déterminations en les variant sur une plus grande échelle.

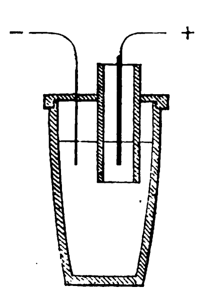
Préparation. — Davy a obtenu le lithium en décomposant la lithine par la pile; mais ce n'est que depuis l'année dernière qu'on connaît ses propriétés, grâce à MM. Bunsen et Matthiessen, qui emploient le procédé suivant (1) :

« Du chlorure de lithium pur est fondu dans un petit
» creuset de porcelaine placé sur la lampe de Berzelius et
» est décomposé par le courant d'une pile de 4 à 6 éléments,
» le pôle positif est formé d'une petite baguette de coke des
» cornues, et le pôle négatif par un fil de fer de l'épaisseur
» d'une aiguille à tricoter. »

Ce mode de préparation est celui que j'ai employé pour préparer de grandes quantités de lithium : j'ai seulement modifié un peu l'appareil pour éviter la perte du chlorure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. 94, s. 10.

projeté en petites gouttelettes par les bulles de chlore qui se dégagent au pôle positif. J'emploie un creuset de fonte de 12 centimètres de haut sur 52 millimètres de diamè'-- à l'ouverture; ce creuset est hermétiquement fermé à



partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures : l'une a 5 millimètres et laisse passer le pôle négatif, l'autre a 31 millimètres et est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur qui descend jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même revêtu intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plonge le pôle positif. D'après cette disposition, le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset; le lithium s'accumule autour du pôle négatif, et l'expérience peut marcher seule pendant plusieurs heures; on peut, d'ailleurs, remplacer le chlorure au fur et à mesure qu'il se décompose et en projetant de nouveaux morceaux par le tube de porcelaine.

En même temps que j'employais ce procédé, j'essayais de préparer le lithium par des réactions chimiques. J'ai pris un mélange analogue à celui dont se sert actuellement, avec tant de succès, M. H. Sainte-Claire Deville pour la préparation du sodium; le mélange de carbonate de lithine, de carbonate de chaux et de charbon préalablement calciné a été introduit dans un tube en fer de 25 centimètres de longueur et 4 centimètres de diamètre intérieur; les parois avaient 1 cen-

timètre d'épaisseur; les deux extrémités taraudées de ce cylindre étaient recouvertes par deux calottes de fer vissées à frottement dur : l'une d'elles était percée d'une ouverture l'on avait fixé un tube en fer qui servait à l'introduction es matières et devait, dans l'expérience, livrer passage aux produits.

Cette bouteille, lutée avec un mélange très-réfractaire de terre à creuset et de sable ajouté en aussi grande quantité que possible, a été chauffée pendant plusieurs heures au rouge blanc sans donner traces du lithium en vapeur. L'expérience a été recommencée trois fois sans plus de succès; la troisième fois la bouteille a été percée de l'intérieur vers l'extérieur par le mélange.

Bien qu'un résultat aussi constamment négatif dût laisser peu d'espoir, je repris l'expérience en mettant le mélange dans un cylindre en charbon des cornues à gaz de même dimension que mon tube de fer et creusé sur le tour; l'ouverture était fermée par un bouchon également en charbon et ajusté au tour; enfin, un tube de fer qui traversait ce bouchon devait servir au dégagement des produits. Cet appareil, recouvert du même lut réfractaire, a été maintenu pendant six heures au blanc éblouissant dans un bon fourneau à vent, sans qu'il se dégageât de lithium; l'appareil, retiré du feu, était en parfait état de conservation : le mélange intérieur lessivé a donné de la lithine caustique.

Le lithium ne peut donc pas être obtenu par ce procédé, et c'est encore un caractère qui l'éloigne du potassium et du sodium, qui tous deux s'obtiennent si facilement dans les bouteilles à mercure.

J'ai également essayé d'appliquer le procédé de MM. Gay-Lussac et Thenard pour l'extraction du potassium par le fer. Deux fois j'ai tenté l'expérience, mais sans succès; cependant je ne puis affirmer qu'elle ne doive pas réussir : je me propose de la recommencer.

Cet insuccès dans la préparation du lithium par les pro-

cédés employés pour le potassium et le sodium m'a conduit à essayer l'action du sodium sur le chlorure de lithium : c'est par ce moyen que j'ai obtenu l'alliage de sodium et de lithium dont j'ai déjà parlé. Je compte reprendre prochainement et étudier dans tous leurs détails les particularités de cette réaction.

Oxyde de lithium.

Le lithium forme avec l'oxygène un oxyde, la lithine, qui, en raison de son faible équivalent, possède une plus grande capacité de saturation que toutes les autres bases métalliques.

Pour l'obtenir anhydre, j'ai chauffé le lithium dans un courant d'oxygène sec ; le métal reste brillant jusque vers 200 degrés : mais si l'on continue à chauffer, on voit la combinaison s'effectuer subitement avec incandescence et flamme ; puis, après le refroidissement au milieu de l'oxygène, on trouve une masse spongieuse d'un blanc jaunâtre. Le produit ainsi obtenu n'est pas uniquement formé de protoxyde, car en en mettant une portion dans une dissolution de sulfate d'indigo mêlée à un grand excès d'acide chlorhydrique, on voit peu à peu la liqueur se décolorer au fur et à mesure que l'oxyde se dissout.

Il existe donc, outre le protoxyde, un oxyde plus oxygéné ; mais ce dernier est très-peu stable, il se détruit par l'action de la chaleur.

Dans l'expérience que je viens de rapporter, la nacelle qui contient le lithium ne peut être ni en platine, ni en argent, ni en or ; ces métaux sont très-rapidement percés par le métal. On ne peut pas non plus employer la chaux vive, qui se laisse pénétrer au moment de la réaction. Le seul corps que j'aie pu employer est le fer : encore ne faut-il opérer que sur de petites quantités de lithium à la fois, sans quoi la chaleur dégagée au moment de la combinaison déterminerait la combustion vive du fer.

J'ai préparé le protoxyde de lithium anhydre et exempt

de peroxyde en décomposant le carbonate de lithine par le charbon à une température élevée ; l'expérience se fait très-facilement dans un creuset de platine qui n'est nullement attaqué.

On peut encore l'obtenir en décomposant le nitrate de lithine dans un creuset d'argent maintenu très-longtemps au rouge ; la décomposition est beaucoup plus rapide quand on ajoute du cuivre, comme l'a fait M. Hugo Müller.

L'oxyde de lithium anhydre et pur est blanc, à cassure cristalline. Il n'attaque pas le platine, dans lequel il peut être impunément porté à une température voisine de la fusion de ce dernier métal ; le peroxyde de lithium attaque, au contraire, très-énergiquement le platine : de là l'auréole brune que présentent souvent les creusets de platine un peu au-dessus du chlorure de lithium ou du carbonate de lithine chauffés au contact de l'air. Le chlore, le soufre, le phosphore agissent sur la lithine comme sur la potasse et la soude, mais le charbon ne décompose pas le protoxyde de lithium, tandis qu'il décompose la potasse et la soude : c'est là une différence essentielle entre le nouvel alcali et les deux anciens.

Dans un courant d'oxygène sec, le protoxyde de lithium, chauffé faiblement sur une nacelle d'argent, absorbe une petite quantité de gaz, et donne un peu de peroxyde ; mais l'action est toujours superficielle : si l'on chauffait fortement, le peroxyde ne pourrait prendre naissance. Si l'on remplace la nacelle d'argent par une nacelle de platine, on voit apparaître autour de l'oxyde l'auréole brune dont j'ai parlé plus haut.

L'oxyde de lithium mis en contact avec l'eau s'y dissout lentement avec un dégagement de chaleur très-peu sensible. La dissolution est fortement alcaline. Sa saveur est très-caustique. La lithine hydratée, chauffée fortement, fond au-dessous du rouge ; refroidie, elle présente une cassure

cristalline : elle est onctueuse au toucher ; elle attire l'humidité de l'air, mais moins rapidement que la potasse et la soude. Mise dans l'eau, elle s'y dissout lentement. Elle est indécomposable par la chaleur. Elle attaque le platine.

477 millièmes de lithine hydratée et fondue ont donné 1094 millièmes de sulfate de lithine contenant 291 millièmes d'oxyde de lithium anhydre ; il y avait par conséquent 186 millièmes d'eau, soit 37 pour 100. La formule de la lithine hydratée est donc

$$\text{Li O HO.}$$

Extraction de la lithine.

Le minerai le plus avantageux est la triphylline, qui contient de 5 à 7 pour 100 de lithine.

Pour l'extraire, M. Hugo Müller (1) réduit la triphylline en fragments de la grosseur d'un pois, la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, peroxyde le fer par l'acide azotique, ajoute du sesquichlorure de fer et évapore à siccité. La masse pulvérisée est reprise par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de lithium et le chlorure de manganèse. On précipite le manganèse par le sulfure de barium, on filtre et on sépare la baryte par l'acide sulfurique. Il suffit ensuite d'évaporer avec l'acide oxalique, pour avoir l'oxalate qui, calciné, donne le carbonate, ou bien encore on chasse l'acide chlorhydrique par l'acide azotique, on évapore et on calcine avec du cuivre ; il reste de la lithine que l'on dissout dans l'eau.

Ce procédé est, comme on le voit, assez simple ; mais malheureusement la triphylline n'est pas assez abondante pour que l'on puisse se la procurer à bon marché et en quantité bien considérable.

Il n'en est pas de même du lépidolite, qui forme des masses tellement considérables, que l'on pourra toujours se

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 350.

le procurer à très-bas prix. Un procédé qui permettrait d'en extraire la lithine simplement et économiquement serait évidemment d'un très-grand avantage.

Le premier procédé, dû à Berzelius, est le suivant :

« Pour extraire la lithine du pétalite, du spodumen, et » surtout du lépidolite, le moins rare des minéraux lithi- » fères, on les réduit en poudre fine dans un mortier de » pierre très-dure, puis on lave par suspension et décan- » tation pour n'enlever que les parties les plus fines, mê- » lant bien celles-ci avec le double de leur poids de chaux » caustique, et exposant le mélange à une forte chaleur » rouge. La masse calcinée est dissoute ensuite dans l'acide » chlorhydrique; après quoi, on y ajoute de l'acide sulfu- » rique pour saturer la chaux, et on l'évapore à siccité. Si » elle contenait un excès d'acide sulfurique, on l'en dé- » barrasse par la chaleur; la masse gypseuse étant sèche, » on la concasse et on la fait digérer dans de l'eau. Celle- » ci dissout du sulfate de lithine avec du sulfate d'alumine » et un peu de gypse. On met la liqueur en digestion avec » du carbonate de chaux pour précipiter l'alumine, et l'on » sépare la chaux qui reste dans la liqueur par l'oxalate » d'ammoniaque; le sulfate de lithine est ensuite traité par » l'acétate de baryte : l'acétate de lithine ainsi obtenu est » calciné, et donne le carbonate qui, décomposé par la » chaux, à l'ébullition, donne la lithine. »

Un autre procédé indiqué par M. Regnault consiste à mêler le lépidolite réduit en poudre très-fine avec le double de son poids de chaux vive, et à calciner le mélange à un violent feu de forge. La matière pulvérisée est bouillie ensuite pendant quelque temps avec de l'eau à laquelle on ajoute de la chaux éteinte. La liqueur décantée contient de l'alumine, de la chaux, de la potasse, de la soude et de la lithine. On la sature par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore; il se dépose du chlorure de potassium. En versant dans les eaux mères un excès de carbonate d'ammoniaque,

on précipite un peu d'alumine et de chaux qui se trouvaient dans la liqueur. On évapore à sec et l'on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniacaux: il ne reste plus alors que des chlorures de potassium, de sodium et de lithium. Ce mélange réduit en poudre fine est traité par l'alcool concentré qui dissout seulement le chlorure de lithium.

Ces divers procédés sont d'une exécution longue et pénible: aussi n'ont-ils été appliqués qu'à de petites quantités de matière.

Désirant préparer plusieurs kilogrammes de carbonate de lithine, j'ai dû commencer par chercher un procédé d'extraction plus facile, plus rapide et moins dispendieux, sans m'attacher d'ailleurs à extraire tout l'alcali contenu dans le minerai que j'employais, puisque ce minerai est assez abondant pour coûter moins que le temps et les réactifs nécessaires à l'extraction des dernières portions de lithine.

J'ai été tout d'abord frappé de la nécessité d'employer la voie sèche pour retirer en grand la lithine de ses minéraux silicatés, car je regarde comme à peu près impraticable l'extraction par voie humide de 3 à 4 kilogrammes de lithine combinés dans 100 kilogrammes de lépidolite ou de pétalite, avec la silice et l'alumine qui, par l'action des acides, donnent des précipités gélatineux qu'il est impossible de soumettre à des lavages convenables. Il est d'ailleurs indispensable d'ajouter peu de fondant ou de réactif à de pareilles masses; l'addition d'un poids de chaux double du poids du silicate donne un volume beaucoup trop considérable pour que le dernier procédé que j'ai mentionné puisse être appliqué en grand.

Le procédé que j'emploie est fondé sur l'observation suivante que j'ai faite dans le cours de mes recherches.

Si l'on fait un mélange de lépidolite avec du carbonate et du sulfate de baryte en proportions convenables, assez variables du reste, ce mélange chauffé dans un bon fourneau à vent fond et subit une espèce de liquation qui laisse

à la partie inférieure du creuset un verre parfaitement fondu, mais visqueux, et au-dessus un liquide extrêmement fluide que l'on peut enlever pendant que le creuset est encore chaud, soit à l'aide d'une cuiller de fer, soit par décantation au moment où le verre devient pâteux. Ce liquide, en se refroidissant, donne une masse cristallisée blanche ou légèrement colorée en rose par du manganèse. Si, au lieu d'enlever ce liquide, on laisse refroidir le creuset et qu'ensuite on le brise, on trouve deux masses solides sans adhérence l'une avec l'autre : au-dessus la masse saline cristallisée et blanche, au-dessous le verre transparent. La masse saline est une combinaison de sulfate de baryte avec du sulfate de potasse et du sulfate de lithine. La grande proportion de sulfate de baryte qu'elle contient fait prédominer la forme cristalline de ce dernier sel, autant que j'ai pu en juger par la mesure d'un seul angle du prisme allongé que présente cette matière.

Cette matière, pulvérisée et traitée par l'eau bouillante, perd environ 25 pour 100 de son poids, et le résidu, 75 pour 100, est du sulfate de baryte. La dissolution contient du sulfate de potasse, du sulfate de soude et du sulfate de lithine, avec des traces de sulfate de manganèse. Cette dissolution, abandonnée à une évaporation spontanée, donne du sulfate de potasse, du sulfate double de lithine et de potasse; le sulfate de soude cristallise à part.

Cette observation me fit entrevoir un moyen rapide et économique d'extraction de la lithine. En variant convenablement les proportions de carbonate et de sulfate de baryte, je parvins à enlever au lépidolite 1,75 pour 100 de lithine, c'est-à-dire plus de la moitié de ce que je pouvais espérer d'en tirer en opérant en grand par la méthode analytique, à la fois si pénible et si dispendieuse. C'est ce procédé qui m'a servi à préparer plus de 4 kilogrammes de carbonate de lithine. Je ne crois cependant pas utile d'indiquer ici les proportions que j'employais; je donnerai

dans un instant le procédé modifié auquel je me suis définitivement arrêté.

Après avoir traité par mon procédé environ 60 kilogrammes de lépidolite, je voulus essayer de l'appliquer au pétalite d'Utö dont javais à ma disposition à peu près autant. A la suite de plusieurs essais, je finis, en variant les proportions de sulfate et de carbonate de baryte, à obtenir la séparation d'une masse saline et d'une masse vitreuse comme avec le lépidolite; mais la température nécessaire était beaucoup plus élevée et il fallait la maintenir beaucoup plus longtemps. Enfin, la masse saline analysée était composée presque uniquement de sulfate de baryte, le sulfate de lithine s'y trouvait en trop petite quantité pour qu'on pût songer à employer ce procédé sans modification. J'attribuai cet insuccès à ce que le pétalite contient beaucoup moins d'alcalis (potasse, soude et lithine) que le lépidolite, ce dernier en contient, en effet, environ trois fois plus. L'expérience justifia mon hypothèse; car, en ajoutant au sulfate et carbonate de baryte une quantité de sulfate de potasse telle, que la dose totale d'alcali fût la même que dans les opérations sur le lépidolite, j'obtins d'aussi heureux résultats.

Le procédé d'extraction employé pour le lépidolite est donc également applicable aux autres silicates qui contiendraient de la lithine, pourvu qu'on le modifie ainsi que je viens de l'indiquer.

L'influence de la quantité d'alcali du silicate sur les résultats de l'opération me conduisit naturellement à rechercher si en augmentant encore la proportion d'alcali, même dans le lépidolite, je ne parviendrais pas à enlever une plus grande quantité de lithine; l'extrême fusibilité du sulfate de lithine, fusibilité qu'il communique au sulfate de baryte, rendait cette hypothèse assez vraisemblable. C'est encore ce que l'expérience vint confirmer : en variant les quantités de sulfate et de carbonate de baryte, et de sulfate de potasse

ajouté soit au lépidolite, soit au pétalite, je parvins à enlever 2,75 à 2,80 pour 100 de lithine du minerai employé. J'arrivais donc à extraire par une simple fusion à peu près autant de lithine que j'aurais pu espérer d'en tirer en opérant par une méthode pénible et dispendieuse; j'ai appliqué en grand mon procédé, et il m'a donné d'excellents résultats. Je donnerai ici les proportions auxquelles je me suis arrêté, après bien des essais dont il est inutile de donner le détail.

J'emploie

Lépidolite pulvérisé..	1000	grammes.
Carbonate de baryte.	1000	
Sulfate de baryte...	500	
Sulfate de potasse...	300	
	2800	

le mélange fond facilement et la séparation se fait d'une manière très-nette. La masse des sulfates obtenus pèse environ 850 à 900 grammes; ce poids est, comme on le voit, supérieur au poids des sulfates employés, ce qui tient à ce que le carbonate naturel que j'employais renferme une certaine quantité de sulfate. Cette masse saline contient environ 60 pour 100 de sulfate de baryte et 40 pour 100 de sulfates alcalins. On a donc, par ce procédé, remplacé un minerai d'un traitement très-pénible et très-dispendieux par une matière d'un poids et d'un volume moindres, d'où l'on extrait les alcalis par un simple lavage.

Cette méthode permettra d'obtenir à très-bas prix un alcali qui, grâce à son faible équivalent et à ses propriétés spéciales, pourra peut-être recevoir un jour quelques applications. Le carbonate de lithine est, du reste, déjà utilisé industriellement en Allemagne pour la préparation des eaux minérales artificielles.

Dans le procédé que je viens de décrire, j'ai employé le carbonate et le sulfate de baryte afin de séparer par un sim-

ple lavage les sulfates alcalins d'une matière complétement insoluble. Mais, comme le sulfate de chaux calciné est également insoluble, on peut se servir de la chaux et du sulfate de chaux avec le même succès : c'est ce que j'ai vérifié. Je prends dans ce cas, avec 1 kilogramme de lépidolite, 300 grammes de chaux vive, 300 grammes de sulfate de chaux et 300 grammes de sulfate de potasse.

Après avoir ainsi essayé l'action des sulfates, il était naturel de rechercher si les chlorures ne produiraient pas un effet analogue.

Le carbonate de baryte et le chlorure de barium mêlés au lépidolite avec ou sans addition d'un chlorure alcalin donnent, comme les sulfates, un verre et une masse plus fusible et plus légère, contenant une quantité notable de lithine, mais en proportion moindre qu'avec les sulfates. J'ai cru devoir attribuer l'infériorité de ce mélange à ce que la différence de fusibilité des trois chlorures alcalins n'est pas comparable à celle qui existe entre la fusibilité du sulfate de lithine et des sulfates de potasse et de soude.

La volatilité du chlorure de lithium est d'ailleurs un inconvénient qui doit encore faire préférer l'emploi des sulfates.

La chaux et le chlorure de calcium donnent des résultats analogues.

La lithine une fois à l'état de sulfate par le procédé que je viens d'indiquer, il est facile de produire un quelconque de ses sels. Si l'on veut avoir le chlorure, on traite les sulfates par le chlorure de barium. Les chlorures alcalins obtenus et privés par cristallisation de la plus grande partie du chlorure de potassium et du chlorure de sodium sont ensuite épuisés par l'alcool absolu, ou mieux par le mélange d'alcool absolu et d'éther indiqué par M. Rammelsberg (1). On a ainsi du chlorure de lithium pur.

---

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

Si l'on voulait avoir l'azotate de lithine, on traiterait les sulfates par l'azotate de baryte, puis, en évaporant, on séparerait par cristallisation l'azotate de potasse.

La lithine caustique peut être extraite facilement du sulfate de lithine, par la baryte préparée par la décomposition du carbonate de baryte à l'aide du charbon.

Caractères des sels de lithine.

Les sels de lithine, tout en présentant souvent de grandes ressemblances avec les sels de potasse ou de soude, s'en distinguent par des caractères assez nets.

Sous l'action de la chaleur ils sont généralement plus facilement décomposables; quelques-uns même n'exigent qu'une température peu élevée, comme le chlorure, le carbonate.

La saveur des sels de lithine est souvent salée, plus souvent encore brûlante, grâce à leur grande affinité pour l'eau.

La plupart de ces sels sont tellement déliquescents, qu'on ne peut les faire cristalliser qu'en les plaçant sous une cloche de verre en présence de l'acide sulfurique concentré, et la cristallisation met quelquefois plusieurs mois à s'effectuer. C'est le procédé que j'ai employé pour presque tous les sels que je décrirai.

Cette grande affinité des sels de lithine pour l'eau peut faire prévoir qu'un grand nombre de réactifs qui donnent des précipités avec les sels de potasse n'en donneront pas avec les sels de lithine, même en dissolution concentrée. Ainsi, les acides chlorique, perchlorique et tartrique ne donneront pas plus de précipité dans les sels de lithine que les acides sulfurique et oxalique. Le sulfate d'alumine, le bichlorure de platine n'ont pas plus d'action que la potasse, la soude et l'ammoniaque.

A côté de ces caractères qui, éloignant la lithine de la potasse, semblent la rapprocher de la soude, nous en trouvons qui la séparent très-nettement de ces deux alcalis.

Les carbonates de potasse ou de soude donnent un précipité abondant de carbonate de lithine dans les dissolutions concentrées : la présence des sels ammoniacaux nuirait à cette réaction. Nous ne devrons pas d'après cela être étonnés de voir le carbonate d'ammoniaque ne précipiter que très-incomplétement les dissolutions concentrées des sels de lithine et ne donner aucun précipité dans les dissolutions très-étendues ou très-riches en sels ammoniacaux.

Le phosphate de soude donne dans les dissolutions neutres, ou mieux rendues alcalines par la potasse ou la soude, un précipité soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux.

Chauffés au chalumeau, les composés lithiques colorent la flamme en rouge pourpre. Le chlorure de lithium et l'azotate de lithine colorent également en pourpre la flamme de l'alcool. Cette couleur rouge rappelle le rouge extrême du spectre et se distingue très-facilement du rouge de la strontiane, qui se rapproche de l'orangé.

Examinée à l'aide du prisme, la flamme de la lithine ne donne qu'une série de bandes rouges, tandis que la flamme de la strontiane donne des bandes rouges, des bandes orangées et des bandes jaunes : c'est ce qu'avait déjà reconnu Talbot (1); la soude masque complétement la coloration de la flamme par la lithine, même quand on n'en emploie que $\frac{1}{500}$, comme l'a constaté Pleischl (2).

Il est facile de voir, d'après les réactions précédentes, comment on peut séparer les sels de lithine des sels alcalins ou alcalino-terreux.

La solubilité du chlorure de lithium dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther permettra de séparer toujours la lithine de la potasse et de la soude.

---

(1) Dinglers, *Journal*, B. 52, s. 466.
(2) *Baumgartners Zeitschrift*, B. 4, s. 1.

La solubilité du sulfate et de l'oxalate de lithine permettra d'éloigner les sels de baryte ou de chaux.

Quant aux sels de magnésie, on les éloignera par l'action de la chaux ou des alcalis. Cette réaction est le seul moyen que je connaisse pour séparer la lithine de la magnésie.

Chlorure de lithium.

On obtient le chlorure de lithium au moyen des sulfates alcalins provenant du traitement du lépidolite.

On les traite par le chlorure de barium. La liqueur filtrée et privée par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque des traces de manganèse et d'alumine qu'elle contenait, est ensuite traitée par la chaux qui précipite la magnésie.

L'excès de chaux est lui-même éloigné par l'oxalate d'ammoniaque.

Les chlorures alcalins ainsi obtenus et calcinés pour chasser les sels ammoniacaux sont alors soumis à l'action d'un mélange d'alcool absolu et d'éther.

La dissolution alcoolique est distillée dans une cornue de verre et laisse le chlorure; pour être plus sûr de l'avoir pur, on peut le soumettre de nouveau à l'action du mélange d'alcool et d'éther.

Ce sel est plus déliquescent que le chlorure de calcium. Si on évapore à siccité une dissolution de chlorure de lithium, on peut constater vers la fin de l'opération une décomposition partielle, de l'acide chlorhydrique se dégage, et il se forme de la lithine : aussi le chlorure redissous présente une réaction alcaline. On évite cette décomposition, analogue à celle que présente le chlorure de magnésium, en opérant comme pour ce dernier sel, c'est-à-dire en ajoutant à la liqueur une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. Le chlorure de lithium fond au rouge sombre; maintenu en fusion au contact de l'air, il perd une partie de son chlore et, absorbant l'oxygène de l'air, devient alcalin.

Sa volatilité est plus grande que celle du chlorure de sodium, mais moindre que celle du chlorure de potassium, ainsi que l'a constaté M. H. Rose (1).

Pour obtenir le chlorure de lithium cristallisé, je l'ai fait évaporer sous une cloche dont l'air était constamment desséché grâce à la présence de l'acide sulfurique concentré. Ce procédé, qui n'avait donné que des croûtes cristallines indéterminables aux observateurs qui n'opéraient que sur de petites quantités de matières, m'a fourni de beaux cristaux et une observation qui explique la divergence des résultats obtenus par plusieurs chimistes.

J'ai remarqué que la forme et la constitution chimique des cristaux varient avec la température à laquelle a lieu la cristallisation.

Les cristaux obtenus à une température voisine de 15 degrés centigrades sont des octaèdres réguliers d'une grande netteté; je n'ai jamais eu d'autre forme cristalline pendant l'été. Ces octaèdres sont d'ailleurs anhydres, leur formule est donc

$$Li\,Cl.$$

La forme et la composition chimique de ces cristaux rapprochent ici la lithine de la soude.

Pendant l'hiver, la même dissolution maintenue à une température inférieure à 10 degrés ne m'a plus donné que des cristaux prismatiques qui paraissent rectangulaires. Ces prismes sont surmontés de quatre facettes placées sur les faces latérales, ce qui donne souvent au cristal l'aspect de tables hexagonales. Ces cristaux ne peuvent pas être mesurés, grâce à leur extrême instabilité.

En effet, ils s'altèrent dès qu'on y touche, soit avec les doigts, soit avec du papier à filtrer. De transparents ils deviennent opaques aux endroits touchés, et cette opacité se

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 31, s. 133.

propage peu à peu et envahit toute la masse; si on les prend alors, ils tombent en bouillie laiteuse. Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation, puis, l'eau s'évaporant, le sel redevient solide et il faut élever davantage la température pour déterminer la fusion ignée. J'ai analysé ces cristaux très-rapidement et je les ai trouvés formés de 1 équivalent de chlorure pour 4 équivalents d'eau; leur formule est donc

$$\mathrm{LiCl} + 4\,\mathrm{HO}.$$

Cette formule est l'analogue de celle que M. Mitscherlich indique pour le chlorure de sodium cristallisé à — 10 degrés.

Le chlorure de lithium semble donc isomorphe avec le sel marin.

R. Hermann avait obtenu à Moscou et décrit avec beaucoup d'exactitude ces derniers cristaux. Il les obtenait en abandonnant à l'air du chlorure de lithium desséché; le sel attirait la vapeur d'eau, se liquéfiait et donnait au bout de quelque temps les cristaux dont je viens de parler. Dans la description d'Hermann, il n'est pas fait mention de la température, aussi cette expérience répétée depuis dans bien des pays n'a jamais, je crois, donné le même résultat; elle est toujours citée sous la responsabilité de l'auteur. J'ai moi-même, pendant deux ans, recommencé plusieurs fois l'expérience avec du chlorure parfaitement pur sans le moindre succès: je commençais à désespérer de réussir. Ce n'est que lorsque j'eus remarqué l'influence de la température sur la forme et la composition chimique des cristaux, que j'ai pu vérifier l'exactitude des observations de R. Hermann. Son expérience peut réussir à la température ordinaire de Moscou, mais dans nos climats tempérés elle ne réussit qu'en hiver.

Bromure de lithium.

Je l'ai préparé en saturant l'acide bromhydrique par du carbonate de lithine: l'évaporation lente m'a donné au bout

d'un temps très-long une croûte cristalline où il était difficile de distinguer aucune forme, et tellement avide d'humidité, qu'il m'a été impossible de l'observer sous le le microscope.

Iodure de lithium.

Il s'obtient comme le bromure. L'évaporation lente donne de petits cristaux colorés en jaune par de l'iode libre. Bien que ce sel soit encore avide d'humidité, j'ai pu le débarrasser, par une dessiccation rapide entre plusieurs doubles de papier buvard, de l'excès d'iode qui le colorait. J'ai vu alors des prismes qui, observés rapidement à la loupe, m'ont paru appartenir au système du prisme oblique symétrique. Ce sel a déjà été analysé par M. Rammelsberg, qui lui donne pour formule

$$\text{Li Io} + 6\text{HO}$$ (1).

Sulfure de lithium.

On l'obtient en réduisant le sulfate de lithine par le charbon. Un excès de ce dernier corps le rend pyrophorique. Il est très-soluble dans l'eau et forme comme les autres sulfures alcalins un sulfhydrate de sulfure en se combinant avec l'acide sulfhydrique.

Fluorure de lithium.

J'ai préparé ce fluorure en saturant une dissolution d'acide fluorhydrique par du carbonate de lithine; ce sel est peu soluble, il peut se combiner avec l'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure, décomposable par la chaleur comme le fluorhydrate de fluorure de potassium ou de sodium.

---

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

Carbonate de lithine.

Le carbonate de lithine peut s'obtenir de plusieurs manières.

On peut l'extraire des sulfates alcalins tirés directement du lépidolite, en les traitant par le nitrate de baryte qui précipite l'acide sulfurique et transforme les alcalins en nitrates. Ces nitrates alcalins débarrassés de leurs impuretés, puis évaporés et calcinés avec de l'acide oxalique, donnent du carbonate de lithine mélangé de carbonate de potasse que l'on peut enlever par des lavages.

On aurait également pu traiter la dissolution concentrée des sulfates alcalins par du carbonate de potasse ou de soude, qui ne précipite que la lithine. Ce dernier procédé peut être également employé avec les autres sels de lithine, tels que le sulfate pur, l'azotate, le chlorure. Il faut, dans tous les cas, avoir soin de soumettre à des lavages répétés le carbonate de lithine obtenu, car il retient très-énergiquement les sels au milieu desquels il a été précipité.

Au lieu du carbonate de potasse ou de soude, on aurait pu employer le carbonate d'ammoniaque, seulement la lithine eût été très-incomplétement précipitée. Le lavage du carbonate obtenu par ce procédé est d'ailleurs aussi nécessaire qu'avec les deux précédents.

On pourrait encore, comme l'a indiqué M. Hugo Müller, décomposer le nitrate de lithine par le cuivre; puis faire passer dans la lithine obtenue et redissoute un courant d'acide carbonique.

Quelle que soit la méthode employée, on obtient une poussière blanche, très-légère, peu soluble dans l'eau. Sa dissolution évaporée laisse une croûte cristalline qui est du carbonate neutre, retenant un peu d'eau mécaniquement interposée. 50 grammes d'eau saturée laissent 600 milligrammes de carbonate, 1 litre d'eau dissout donc 12 gram-

mes de ce sel. Cette solubilité est sensiblement la même, quelle que soit la température à laquelle on opère.

Le carbonate de lithine est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. J'ai fait passer pendant plusieurs jours un courant de gaz acide carbonique dans un appareil de Woolf, contenant de l'eau et un excès de carbonate de lithine. En analysant chaque jour une petite quantité de cette eau, j'ai pu constater que, lorsqu'elle est saturée, 50 grammes de cette liqueur contiennent $2^{gr},54$ de sel. Un litre d'eau dissoudra donc $52^{gr},5$, c'est-à-dire que l'eau chargée d'acide carbonique dissout plus de quatre fois autant de carbonate de lithine que l'eau pure. Cette dissolution, abandonnée à elle-même, perd peu à peu son excès d'acide carbonique et abandonne de petits cristaux indéterminables de carbonate parfaitement pur : c'est par ce procédé que je me suis toujours procuré le carbonate que j'employais dans les analyses.

Le carbonate de lithine fond au rouge ; maintenu en fusion, il se décompose partiellement. Cette décomposition commence bien avant la température de fusion ; quand on continue à élever la température, elle se poursuit d'abord assez rapidement, puis plus lentement. On peut ainsi enlever plus des $\frac{4}{5}$ de l'acide carbonique contenu dans le carbonate, mais jamais je n'ai pu le décomposer complétement, même en le maintenant pendant une heure à la température de la lampe-forge de M. H. Sainte-Claire Deville.

Je citerai ici seulement deux expériences.

1017 milligrammes de carbonate de lithine cristallisé ont été fondus au petit rouge à l'aide d'une lampe à gaz. Après fusion et refroidissement, le poids n'était plus que de 992 milligrammes ; chauffé pendant vingt minutes au rouge blanc à l'aide de la lampe à gaz, activée par le vent d'un soufflet, le carbonate ne pesait plus que 871 milligrammes.

Maintenu ensuite pendant vingt minutes dans la flamme

de la lampe-forge, il était réduit à 562 milligrammes.

Pendant presque toute la durée de ces expériences, la couleur pourpre de la flamme indiquait que l'acide carbonique, en se dégageant, entraînait un peu de lithine. Cette coloration, assez intense dans les premiers moments de la calcination où la décomposition était rapide, devenait presque nulle à la fin de l'expérience.

Ces 562 milligrammes, traités par l'acide sulfurique, ont donné 1380 milligrammes de sulfate de lithine fondue, qui contenaient 367 milligrammes de lithine. Il n'y avait donc que 195 milligrammes d'acide carbonique dans le résidu de la calcination, tandis qu'il en aurait fallu 557 milligrammes pour former du carbonate neutre. La calcination avait donc enlevé les $\frac{2}{3}$ de l'acide contenu dans le carbonate.

Dans une seconde expérience, 1237 milligrammes de carbonate cristallisé, chauffés successivement aux trois lampes indiquées ci-dessus, se sont réduits d'abord à 1182 milligrammes, puis à 1020 milligrammes, et à 700 milligrammes; chauffés encore deux fois à la lampe-forge, pendant vingt minutes chaque fois, ils se sont réduits à 530 milligrammes, puis à 460 milligrammes : la coloration pourpre était à peine sensible pendant ces deux dernières opérations. Le platine n'a été nullement attaqué.

Le résidu 460 milligrammes, traité par l'acide sulfurique, a donné 1373 milligrammes de sulfate de lithine fondu, contenant $365^{mm},3$ de lithine. Il ne restait donc que $94^{mm},7$ d'acide carbonique dans le résidu de la calcination, tandis qu'il en aurait fallu 554 milligrammes pour former du carbonate neutre. La calcination avait donc enlevé les $\frac{83}{100}$ de l'acide contenu dans le carbonate.

Cette décomposition du carbonate de lithine par la chaleur le sépare très-nettement des carbonates alcalins, qui résistent aux plus hautes températures, et le rapproche du carbonate de magnésie. Ce rapprochement est encore justifié par sa solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Ainsi, tandis qu'un courant d'acide carbonique diminue la solubilité du carbonate de potasse et du carbonate de soude en déterminant la formation d'un bicarbonate, il augmente très-notablement, ainsi que je l'ai dit, la solubilité du carbonate de lithine comme celle du carbonate de magnésie, ce qui me fait penser qu'il n'y a pas combinaison.

Le carbonate de lithine en dissolution précipite les métaux de leurs dissolutions salines, comme les autres carbonates solubles; à l'ébullition, il décompose les sels ammoniacaux avec dégagement de carbonate d'ammoniaque. Il est décomposable par la chaux, qui forme du carbonate de chaux insoluble et de la lithine caustique. Mais la faible solubilité du carbonate de lithine ne permettrait d'avoir, par ce procédé, que des dissolutions très-étendues de lithine.

Le carbonate de lithine est très-facilement décomposé par le charbon et ramené à l'état d'oxyde.

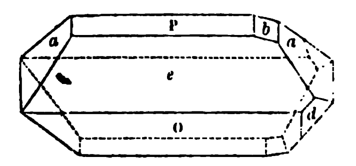
Sulfate de lithine.

Il s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide sulfurique. Il a été successivement étudié par Arfvedson, Vauquelin, R. Hermann. Toujours il a été obtenu cristallisé en petites lamelles trop petites pour être mesurées. En abandonnant à une évaporation lente environ 2 kilogrammes de sulfate de lithine, j'ai pu obtenir de beaux cristaux d'une très-grande netteté. La densité de ces cristaux est 2,02, leur volume atomique 31,75. Leur composition est représentée, ainsi qu'on le savait déjà, par la formule

$$LiO, SO^3 + HO.$$

Cette composition reste identiquement la même, que le sel cristallise au milieu d'une dissolution neutre ou d'une dissolution acide, que la température soit de 15 degrés ou inférieure à 10 degrés centigrades. Les cristaux appartiennent au système du prisme oblique symétrique. Ils sont hémièdres et présentent un clivage facile, parallèle à la

face *a*. Une colonne de 20 centimètres de long d'une dissolution saturée de sulfate de lithine n'a pas présenté de pouvoir rotatoire.



Les axes sont :

$$a : b : c :: 1{,}042 : 1 : 1{,}600.$$

Leur inclinaison est :

$$L = 87^\circ 22'.$$

Les notations des faces sont :

P.. 001	O... $10\bar{1}$	*e*... 101
d.. $\bar{2}1\bar{1}$	*a*... 011	*b*... 012

Les faces font entre elles les angles :

P	sur	*a*.....	122° 23',
P	:	*b*....	141° 16',
a	:	*a*.....	115° 30',
P	:	*o*.....	112° 26',
P	:	*e*....	107° 14',
d	:	*a*....	137° 45',
d	:	*e*.....	123° 30',
d	:	*o*.....	131° 50'.

Il n'existe pas de bisulfate de lithine. Le sulfate neutre est très-fusible ; sa saveur est franchement salée. Il est moins soluble à chaud qu'à la température ordinaire ; d'après Kremers (1), il a un maximum de solubilité au-dessous de zéro.

---

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 95, s. 468.

Sulfate double de lithine et de potasse.

Ce sulfate double se produit soit en mélangeant les deux sulfates simples, soit par l'évaporation des sulfates alcalins obtenus directement dans le traitement du lépidolite. Il cristallise par évaporation spontanée en prismes hexagonaux terminés par des pyramides. Ces cristaux appartiennent au système du prisme droit à base rhombe, comme l'a indiqué M. Knoblauch (1). La formule de ce sulfate double est

$$\mathrm{Li\,O\,SO^3 + 2KO\,SO^3}.$$

Sulfate double de lithine et d'ammoniaque.

En mêlant les deux sulfates simples et abandonnant le mélange à une évaporation, on obtient des cristaux plats qui paraissent appartenir au système du prisme oblique symétrique. Je donnerai prochainement leur détermination complète.

La formule de ce sel est

$$\mathrm{Li\,O\,SO^3 + Az\,H^4\,O\,SO^3}.$$

Je n'ai pas réussi à obtenir un sulfate double de lithine et de soude.

D'après Scheibler (2), il est également impossible de préparer des sulfates doubles avec la magnésie, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre.

Ces sels se séparent en cristallisant, soit qu'on opère à chaud ou à froid.

Nitrate de lithine.

Il s'obtient en dissolvant le carbonate de lithine dans l'acide nitrique. C'est un sel excessivement déliquescent. Sa

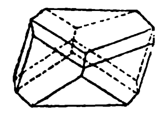
---

(1) Liebig, *Jahresbericht*, 1854.
(2) *Journal für praktische Chemie*, B. 67, s. 485.

forme cristalline n'a pas été jusqu'ici nettement indiquée. On l'a rapportée tantôt au prisme droit à base rhombe, tantôt au système rhomboédrique, mais sans jamais déterminer la valeur des angles, les cristaux obtenus étant toujours trop petits pour être mesurables.

J'ai fait pour le nitrate de lithine une remarque analogue à celle que j'ai déjà citée pour le chlorure : la forme et la composition chimique des cristaux varient avec la température à laquelle a lieu la cristallisation.

A la température de 15 degrés centigrades environ, on obtient par l'évaporation lente de très-gros et très-beaux cristaux de nitrate anhydre. Ces cristaux, quoique très-déliquescents, sont faciles à mesurer, soit à l'aide du goniomètre d'application, soit à l'aide du goniomètre de Wollaston. Ce sont des rhomboèdres basés, les angles des deux sommets étant constamment remplacés par une face perpendiculaire à l'axe principal. Sur un certain nombre de cristaux, les arêtes latérales sont remplacées par les faces du prisme hexagonal.



Ces cristaux sont excessivement réfringents; ils se laissent cliver avec une extrême facilité comme du spath d'Islande; l'angle du rhomboèdre est de 105° 40'. Ce nombre rapproche le nitrate de lithine du nitrate de soude dont l'angle est de 106° 33'. Ces deux sels peuvent être regardés comme sensiblement isomorphes. La densité du nitrate de lithine est 2,442; son volume atomique 30,55.

Je n'ai pas pu obtenir jusqu'ici, avec le nitrate de lithine, la forme rhombique que l'on trouve dans le nitrate de soude.

Si la température, au lieu d'être voisine de 15 degrés, était maintenue inférieure à 10 degrés, le nitrate cristalliserait en aiguilles prismatiques très-déliquescentes qu'il faut

dessécher rapidement entre plusieurs doubles de papier. Ces prismes ont toujours été trop petits et trop déliquescents pour qu'il m'ait été possible de les mesurer, même par un temps sec et froid. Leur composition, déterminée par l'analyse, est

$$LiO, AzO^5 + 5HO.$$

Le nitrate de lithine peut, comme le sulfate de soude, former des dissolutions sursaturées lorsqu'on abaisse lentement la température. La cristallisation s'effectue instantanément et avec dégagement de chaleur par l'agitation ou l'introduction d'un corps étranger; c'est ce qu'a déjà observé M. Kremers (1). Ces dissolutions cristallisent du reste toujours spontanément quand la température reste longtemps voisine de 4 à 5 degrés.

Le nitrate de lithine est très-soluble dans l'alcool comme le nitrate de soude.

Chlorate de lithine.

Sel très-soluble que l'on obtient par la double décomposition du chlorate de baryte et du sulfate de lithine. Il donne des cristaux très-déliquescents. Ce sont des tétraèdres et des octaèdres qui m'ont paru réguliers. Ces cristaux, chauffés vers 50 degrés, fondent dans leur eau de cristallisation; si on continue à élever la température, l'eau s'évapore et vers 100 degrés le sel se décompose en abandonnant de l'oxygène et un peu de chlore. Le résidu est un mélange de chlorure et d'oxyde. La composition des cristaux est représentée par la formule

$$LiO, ClO^5 + HO.$$

Cette formule a été déjà obtenue par Wachter (1).

Le *perchlorate de lithine* a été obtenu par Sérullas en

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 92, s. 520.
(2) *Journal für praktische Chemie*, B. 30, s. 321.

petites aiguilles indéterminables, très - déliquescentes et très-solubles dans l'alcool.

Bromate de lithine.

On l'obtient en saturant l'acide bromique par du carbonate de lithine. L'évaporation lente donne une masse sirupeuse dans laquelle se développent peu à peu de fines aiguilles qui s'effleurissent si on les laisse dans une atmosphère privée d'humidité.

Iodate de lithine.

Ce sel s'obtient en saturant l'acide iodique par du carbonate de lithine. L'évaporation donne une croûte cristalline soluble dans deux fois son poids d'eau et insoluble dans l'alcool. Ce composé est anhydre. Chauffé, il commence par fondre, puis perd de l'iode et de l'oxygène en laissant pour résidu un mélange de lithine et d'iodure de lithium. La composition de ce corps, déterminée par M. Rammelsberg (1), est représentée par la formule

$$Li\,O,\ Io\,O^5.$$

Le *periodate de lithine* a été également préparé par M. Rammelsberg. Il se présente sous forme de petits cristaux indéterminables.

Phosphate de lithine.

Les premières recherches sur l'action réciproque de l'acide phosphorique et des sels de lithine sont dues à Gmelin. Il a remarqué que l'acide phosphorique ne donne de précipité dans une dissolution de sulfate de lithine qu'autant qu'on sature l'acide libre par l'ammoniaque; on obtient alors un phosphate de lithine sous forme de poudre blanche, légère, insoluble dans l'eau.

L'acide phosphorique ne donne pas non plus de précipité

---

(1) *Ann. der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

à froid dans une dissolution saturée de carbonate de lithine; mais si l'on élève la température, l'acide carbonique se dégage et le phosphate se précipite.

Berzelius a depuis constaté que le mélange d'acide phosphorique et d'acétate de lithine donne au bout de quelque temps un précipité de phosphate auquel il attribue la formule

$$2\,LiO,\ PhO^5.$$

Dans ces derniers temps Rammelsberg (1), après avoir rappelé les observations dont je viens de parler, a cherché à établir l'existence de trois phosphates de lithine dont les formules seraient :

$$LiO,\ PhO^5, \quad 3\,LiO,\ PhO^5, \quad 5\,LiO,\ 2\,PhO^5.$$

M. Mayer (2), dans des recherches récentes, a vainement cherché à reproduire deux de ces phosphates, il n'a jamais pu y réussir, bien qu'en se plaçant dans les conditions indiquées par l'auteur. Il pense que ce sont des produits accidentels qui semblent du reste n'avoir été obtenus qu'une seule fois.

Il n'y a donc qu'un phosphate de lithine dont l'existence soit bien démontrée : c'est le phosphate tribasique de lithine $3\,LiO,\ PhO^5$.

Pour l'obtenir, M. Mayer traite une dissolution d'un sel de lithine par le phosphate de soude, en ajoutant un peu de lessive de soude caustique jusqu'à réaction alcaline. La liqueur portée à l'ébullition est ensuite abandonnée à elle-même pendant douze heures.

On trouve au bout de ce temps une poudre blanche cristalline, lourde, insoluble dans l'eau et surtout dans l'eau ammoniacale. Il faut plus de $2\frac{1}{2}$ litres d'eau pure et près

(1) *Annalen der Chemie und Physic*, t. LXXVI, p. 261.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, von Wohler und Liebig, B. 98, s. 193; 1856.

de 4 litres d'eau ammoniacale pour dissoudre 1 gramme de phosphate de lithine. Ce corps est très-soluble dans les acides même très-étendus : de là la nécessité de rendre la liqueur alcaline dans la préparation de ce corps. Au lieu de soude, on pourrait employer la potasse, mais non l'ammoniaque; car le phosphate est soluble dans les sels ammoniacaux. Il se forme un phosphate ammoniacolithique. J'ai plusieurs fois essayé sans succès de faire cristalliser ce sel double; cependant je crois enfin l'avoir obtenu : je le décrirai prochainement.

On ne pourrait pas remplacer l'alcali caustique par un carbonate alcalin, parce qu'il se pourrait former un peu de carbonate de lithine dont on ne pourrait plus débarrasser le phosphate.

Le phosphate de lithine est très-soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Cette dissolution, abandonnée à une évaporation très-lente, me donne de petits cristaux de phosphate de lithine qui acquerront, je crois, d'assez grandes dimensions pour que j'en puisse bientôt donner la description.

A côté du phosphate de lithine, Berzelius plaçait un *phosphate double de soude et de lithine*, insoluble dans l'eau et qui permettait de reconnaître des traces de lithine dans les eaux minérales. Ce phosphate semblait avoir pour formule

$$LiO, NaO, PhO^5.$$

Un pareil composé intéressait les chimistes, il devait pouvoir servir à doser la lithine. Mais Rammelsberg a constaté que la quantité de soude contenue dans le phosphate de Berzelius variait avec les proportions des alcalis en présence.

Il crut même pouvoir en tirer un argument en faveur de l'isomorphisme, de la soude et de la lithine. On dut dès lors renoncer à l'emploi de ce composé dans l'analyse quan-

titative. Depuis, M. Liebig a reconnu que le phosphate, obtenu en traitant un sel de lithine par le phosphate et le carbonate de soude, faisait effervescence par les acides, même après avoir été soumis à de nombreux lavages ; ce qui semblait indiquer que le phosphate de Berzelius pouvait bien être un mélange de phosphate et de carbonate en proportions variables. C'est ce qu'a constaté M. Mayer.

Jamais il ne reproduit autre chose qne du phosphate tribasique de lithine quand on emploie une liqueur rendue alcaline par de la soude caustique. La présence de la soude dans les analyses de Berzelius et de Rammelsberg tient à ce que, lorsque l'on emploie un excédant de carbonate de soude pour saturer l'acide, il se forme un peu de carbonate de lithine et de phosphate de soude, que l'on ne peut ensuite enlever que par des lavages très-prolongés.

Oxalate neutre de lithine.

On l'obtient en ajoutant peu à peu jusqu'à saturation du carbonate de lithine dans une dissolution d'acide oxalique. La liqueur, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer une croûte cristalline qui, observée au microscope, présente des prismes modifiés par deux faces inégalement inclinées sur le sommet. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, ils exigent quinze fois leur poids d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire. Chauffés, ils se décomposent peu à peu en charbon et en carbonate de lithine, qui subit lui-même une décomposition partielle.

M. Rammelsberg donne pour formule à ce composé

$$2(LiO\,C^2O^3) + HO,$$

ce qui correspond à :

Lithine........	26,27
Acide oxalique. .	65,54
Eau...........	8,19
	100,00

Les résultats de mes analyses ne me permettent pas d'admettre l'existence de cet équivalent d'eau. En effet :

I. 605 milligrammes d'oxalate calcinés et traités par l'acide sulfurique donnent 643 milligrammes de sulfate de lithine fondu, contenant 171 milligrammes de lithine, c'est-à-dire 28,26 p. 100 d'oxalate.

II. 484 milligrammes d'oxalate dissous dans l'eau et traités par l'ammoniaque et le chlorure de calcium ont donné un précipité d'oxalate de chaux qui, lavé et décomposé par la chaleur, a laissé 270 milligrammes de chaux vive correspondant à 347 milligrammes d'acide oxalique, c'est-à-dire 71,7 pour 100 d'oxalate.

La composition en centièmes est donc :

Lithine........	28,30
Acide oxalique..	71,70
	100,00

et la formule est

$$LiO, C^2O^3.$$

L'erreur que présente la formule de l'habile chimiste allemand me paraît tenir à ce qu'il conclut la composition de l'oxalate d'une seule expérience dans laquelle 1170 milligrammes de sel fortement calciné ont laissé pour résidu 785 milligrammes, qu'il regarde comme du carbonate neutre qui contiendrait 311 milligrammes de lithine, c'est-à-dire 26,57 pour 100. L'acide oxalique et l'eau en ont été déduits par différence. Or nous savons que le carbonate de lithine se décompose bien au-dessous de sa température de fusion, de sorte que les 785 milligrammes obtenus contiennent en réalité plus de 311 milligrammes de lithine. La transformation du carbonate en sulfate eût rectifié ce résultat.

La détermination de l'acide oxalique serait encore venue prévenir toute erreur.

En dosant ainsi la lithine à l'état de sulfate, et déterminant l'acide oxalique par la chaux, M. Rammelsberg est arrivé à la formule exacte pour le bioxalate de lithine.

Bioxalate de lithine.

Si l'on ajoute à l'oxalate neutre de lithine une quantité d'acide égale à celle qu'il contenait déjà, on obtient un bioxalate beaucoup moins soluble que l'oxalate neutre, et qui donne par évaporation lente des cristaux très-nets et très-faciles à mesurer. Ils appartiennent au système du prisme oblique dissymétrique. Je donnerai prochainement la forme exacte de ces cristaux. Ils sont inaltérables à l'air, et exigent pour se dissoudre quinze fois leur poids d'eau; chauffés, ils perdent leur eau vers 200 degrés, puis se décomposent. Leur composition est représentée, ainsi que je l'ai vérifié après Rammelsberg, par la formule

$$LiO, 2C^2O^3 + 3HO.$$

Oxalate double de cuivre et de lithine.

Si l'on fait bouillir une dissolution de bioxalate de lithine avec de l'oxyde de cuivre, on obtient une liqueur bleue qui, filtrée et abandonnée à une évaporation spontanée, donne de beaux cristaux bleus appartenant au système du prisme oblique dissymétrique. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau avec décomposition partielle. Chauffés dans un creuset de platine, ils se décomposent en laissant une matière noire fondue, cristallisée, redevenant bleue par l'addition d'eau, et lentement attaquable par l'acide chlorhydrique, avec dégagement de gaz acide carbonique. Pour trouver la composition de l'oxalate double, j'en ai d'abord calciné un poids connu; le résidu repris par l'acide chlorhydrique a été traité par l'acide sulfhydrique qui en a précipité le cuivre dosé ensuite à l'état d'oxyde. La liqueur filtrée et évaporée a donné du chlorure de lithium qui a été transformé en sulfate pour doser la lithine.

I. $1^{gr},315$ du sel a donné 363 milligrammes d'oxyde de cuivre et 426 milligrammes de sulfate de lithine.

II. $1^{gr},040$ du sel donne 285 milligrammes d'oxyde de cuivre et 392 milligrammes de sulfate de lithine.

L'analyse organique a permis de doser les quantités d'acide carbonique et d'eau produites par la combustion (1).

III. $0^{gr},440$ de matière ont donné 267 milligrammes d'acide carbonique et 56 milligrammes d'eau.

IV. $0^{gr},630$ de matière ont donné 382 milligrammes d'acide carbonique et 79 milligrammes d'eau.

Ces analyses donnent, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Moyennes.
Li O. .	9,7	10,0	»	»	9,85
Cu O. .	27,3	27,4	»	»	27,35
$C^2 O^3$. .	»	»	49,9	49,8	49,85
HO. . .	»	»	12,7	12,5	12,60

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$\mathrm{Li\,O,\ Cu\,O,\ 2\,C^2\,O^3 + 2\,Aq},$$

qui donne :

Li O. . .	10,0
Cu O. . .	27,5
$C^2 O^3$. . .	50,0
HO. . . .	12,5
	100,0

Je décrirai prochainement un oxalate double de lithine et d'ammoniaque très-bien cristallisé.

Acétate de lithine.

On l'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de lithine. Une évaporation lente donne une masse sirupeuse dans laquelle se développent au bout de quelque

(1) Pour faire dégager tout l'acide carbonique, j'ai employé la précaution indiquée par M. Dumas et qui consiste à mélanger la matière à analyser avec de l'oxyde d'antimoine.

temps de petites aiguilles qui, d'après Pleischl (1), appartiennent au prisme droit à base rhombe. Ces aiguilles sont déliquescentes, elles se dissolvent dans l'alcool. Ce sel chauffé fond d'abord dans son eau de cristallisation ; si on élève davantage la température, il perd son eau, puis subit la fusion ignée, puis se décompose en laissant du carbonate de lithine et du charbon. Si l'on continuait à chauffer, on aurait de la lithine caustique. La composition de ce sel est représentée, ainsi que l'a trouvé M. Rammelsberg (2), par la formule

$$LiO, C^4H^3O^3 + 2HO.$$

Tartrates de lithine.

On connaît depuis longtemps plusieurs combinaisons de l'acide tartrique avec la lithine : un tartrate neutre, un bitartrate, et deux tartrates doubles, l'un de lithine et de potasse, l'autre de lithine et de soude.

Je ne donnerai ici que fort peu de détails sur ces sels, me réservant d'y revenir lorsque j'aurai bien déterminé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour avoir des belles cristallisations.

Tartrate neutre de lithine.

Il s'obtient en saturant l'acide tartrique par le carbonate de lithine. C'est un sel très-soluble dans l'eau. Par évaporation, il laisse une poussière blanche cristalline qui ne contient pas d'eau de cristallisation et qui est inaltérable à l'air. Sa formule est

$$2LiO, C^8H^4O^{10}.$$

Bitartrate de lithine.

Ce sel s'obtient en ajoutant au tartrate neutre une quantité d'acide tartrique égale à celle qu'il contient déjà. Il

(1) *Zeitsch. f. Phys. u. erw. wissench*, B. 4, s. 108.
(2) *Annalen der Chemie und Physic*, B. 66, s. 79.

donne, par évaporation, de petits cristaux soyeux qui ont été analysés par Dulk. Leur formule est

$$LiO, HO, C^8H^4O^{10} + 3Aq.$$

Tartrate double de potasse et de lithine.

Il cristallise en prismes droits à base rhombe et est inaltérable à l'air; il se dissout facilement dans l'eau. Sa formule est, d'après Dulk,

$$KO, HOC^8H^4O^{10} + LiO, HO, C^8H^4O^{10}.$$

Tartrate double de lithine et de soude.

Sel très-soluble, donnant par évaporation une croûte cristalline qui, d'après Dulk, a pour formule

$$NaO, HO, C^8H^4O^{10} + LiO, HO, C^8H^4O^{10} + 2Aq.$$

Émétique lithique.

Ce sel s'obtient en dissolvant de l'oxyde d'antimoine récemment précipité dans une dissolution concentrée et bouillante de bitartrate de lithine. La liqueur filtrée et évaporée donne, d'après Scheibler (1), des aiguilles groupées autour d'une pointe; ces aiguilles, reprises par l'eau et soumises à une nouvelle évaporation lente, donnent des prismes droits à base rhombe dont la composition serait représentée par la formule

$$LiOSb^2O^3, C^8H^4O^{10} + 5HO.$$

J'ai jusqu'ici vainement essayé de reproduire ces cristaux en employant soit l'oxyde d'antimoine récemment précipité et bien lavé, soit l'oxyde calciné. Je me propose de reprendre encore la préparation de ce sel, dont la composition bien établie fournira de nouveaux renseignements sur les analogies de la lithine avec les alcalis.

(1) *Journ. für praktische Chemie*, B. 7, s. 485.

Succinate de lithine.

J'ai obtenu ce sel bien cristallisé. Il se présente en rhomboèdres modifiés par une facette sur les arêtes terminales. Ces cristaux sont très-déliquescents. J'ai vérifié leur composition représentée par Scheibler au moyen de la formu

$$2\,LiO,\ C^8H^4O^4.$$

Conclusion.

L'ensemble des propriétés et des réactions du lithium, de la lithine et des sels de cette base, tout en plaçant le nouvel alcali à la suite des deux anciens, me paraissent le séparer nettement de la potasse et de la soude pour le rapprocher sous beaucoup de rapports de la magnésie.

Ainsi, le lithium ne peut s'obtenir par les procédés de préparation qui donnent si facilement le potassium et le sodium.

Le chlorure de lithium en dissolution subit, sous l'action de la chaleur, une décomposition partielle, comme le chlorure de magnésium. Le chlorure de lithium et le nitrate de lithine anhydres sont plus déliquescents que les composés correspondants de la magnésie. De plus, ils peuvent cristalliser avec de l'eau quand on les place dans des conditions convenables.

Les dissolutions des sels de lithine ne donnent pas de précipité par le carbonate d'ammoniaque en présence des sels ammoniacaux; par conséquent, la lithine forme avec ces composés des sels doubles, comme la magnésie. J'ai déjà obtenu un certain nombre de ces sels doubles bien cristallisés. Il n'existe ni alun, ni bisulfate de lithine. Le carbonate de lithine n'est soluble que dans 100 fois son poids d'eau. Il est décomposable par la chaleur. Enfin, un courant d'acide carbonique, au lieu d'en diminuer la solubilité, comme pour les carbonates alcalins, l'augmente comme pour le carbonate de magnésie.

de ce phosphate de lithine est insoluble comme le phosphate de magnésie.

La magnésie et la lithine ont de petits équivalents, l'un par rapport à la chaux, l'autre par rapport à la soude.

Enfin, il existe de telles analogies entre les réactions des sels de lithine et des sels correspondants de magnésie, qu'on ne connaît qu'un seul moyen de séparer ces deux bases, c'est l'emploi des alcalis caustiques qui précipitent la magnésie sans précipiter la lithine.

En résumé, le lithium me paraît jouer, dans la série des métaux alcalins, le même rôle que le magnésium dans la série des alcalino-terreux.

MÉMOIRE
SUR L'ÉTUDE OPTIQUE DES MOUVEMENTS VIBRATOIRES;

Par M. J. LISSAJOUS,
Professeur de Physique au Lycée Saint-Louis.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 6 avril 1857.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie a pour objet le développement d'une méthode optique propre à l'étude des mouvements vibratoires. Cette méthode, fondée sur la persistance des sensations visuelles, et sur la composition de deux ou plusieurs mouvements vibratoires simultanés, permet d'étudier sans le secours de l'oreille toute espèce de mouvements vibratoires, et par suite toute espèce de sons.

CHAPITRE PREMIER.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

I. — *Moyen de rendre visible le mouvement vibratoire des corps.*

J'ai été conduit à imaginer cette méthode par le désir de rendre les phénomènes vibratoires visibles à tout un audi-

toire. Frappé de l'avantage que présente pour l'enseignement de l'acoustique l'emploi des méthodes de projection, dont M. Paul Desains a tiré un si grand parti dans son cours de physique à la Faculté des Sciences de Paris, j'ai voulu essayer de rendre visible le mouvement oscillatoire des corps vibrants, sans même avoir recours au tracé mécanique des vibrations, comme l'ont fait avec succès Young, Savart, M. Duhamel et M. Wertheim.

J'ai d'abord opéré avec des diapasons, ce petit appareil étant de tous les corps vibrants celui qui est le plus commode à manier ; ce n'était du reste que l'application particulière d'un principe dont la généralité ressortira nettement de ce qui va suivre.

Pour rendre visible, soit directement, soit par projection, le mouvement vibratoire d'un diapason, je fixe à l'extrémité d'une des branches sur la face convexe, *fig.* 1, *Pl. I*, un petit miroir plan en métal M. L'autre branche porte un contre-poids M', afin que la surcharge soit égale sur les deux branches, ce qui est nécessaire pour que le diapason vibre facilement et longtemps. Je regarde dans ce miroir l'image réfléchie d'une bougie placée à quelques mètres de distance ; puis je fais vibrer le diapason : je vois aussitôt l'image s'élargir dans le sens de la longueur des branches : si je fais alors tourner le diapason autour de son axe, l'apparence change, et j'aperçois dans le miroir une ligne brillante et sinueuse, dont les ondulations accusent par leur forme même l'amplitude plus ou moins grande du mouvement vibratoire.

Si l'on veut agir par projection dans une chambre obscure, on fait tomber sur le miroir un faisceau de lumière solaire, le rayon réfléchi donne sur la muraille ou sur un écran une trace qui s'élargit dans le sens des vibrations dès que l'on ébranle le diapason, et qui se transforme en une ligne sinueuse dès que l'on fait tourner le diapason autour de son axe.

Le même procédé s'applique à des corps vibrants qui, par leur poids et leur disposition, ne se prêtent pas aisément à un déplacement rapide ; il suffit en effet, au lieu de faire tourner le corps, de recevoir le rayon réfléchi par le premier miroir sur un second miroir que l'on fait tourner plus ou moins vite autour d'un axe à la fois perpendiculaire à la direction moyenne du rayon réfléchi, et situé dans le plan même où ce rayon exécute ses vibrations : on voit ainsi, soit directement dans le miroir mobile, soit par projection sur un écran, la ligne sinueuse qui démontre l'existence du mouvement vibratoire.

Si l'on veut rendre le phénomène plus net et plus brillant, on emploie les dispositions suivantes :

1°. *Par vision directe.* — On prend pour source de lumière une lampe entourée d'une cheminée opaque dans laquelle on a percé un petit trou, et l'on regarde le phénomène à l'aide d'une lunette que l'on a préalablement mise au point, de façon à voir nettement l'image réfléchie avant de donner aucun mouvement à l'appareil.

2°. *Par projection.* — On prend pour source de lumière le soleil ou la lumière électrique que l'on fait passer à travers un diaphragme étroit de forme circulaire O, *fig.* 2, on fait réfléchir sur les miroirs M et *m* le faisceau qui a traversé cette ouverture, puis on le fait passer à travers une lentille L (achromatique s'il est possible), que l'on place de façon à former sur l'écran EF une image I de l'ouverture aussi nette que possible.

L'explication de ces divers phénomènes est des plus simple. Le pinceau de lumière réfléchi par le miroir doit osciller dès que le miroir oscille lui-même ; l'extrémité de ce pinceau doit décrire dans l'œil ou sur l'écran une ligne droite II, *fig.* 3, dont les divers points restent illuminés pendant un certain temps, à cause de la persistance de la sensation dans l'œil. Si la durée de la sensation est supérieure de beaucoup à la durée d'une oscillation complète, la ligne paraît

éclairée dans toute son étendue d'une façon permanente, et elle est nécessairement plus lumineuse aux extrémités H et G, *fig.* 4, où le mouvement de l'image est moins rapide, parce que la somme des ébranlements reçus par l'œil dans le même temps est plus considérable. Si l'on joint au mouvement oscillatoire du miroir un mouvement de rotation autour de son axe, alors l'extrémité du pinceau réfléchi trace une ligne sinueuse S, *fig.* 3, soit dans l'œil, soit sur l'écran.

Les diverses parties de cette ligne deviennent successivement visibles, mais comme la sensation produite dans l'œil ne cesse pas immédiatement, cette ligne paraît illuminée dans une étendue qui dépend de la durée plus ou moins grande pendant laquelle la sensation persiste.

Ce principe peut du reste être mis en jeu de beaucoup de manières différentes, qui se réduisent aux éléments suivants : donner par un moyen quelconque un vif éclat à l'un des points du corps vibrant, de façon que le mouvement de ce point se distingue nettement du mouvement des autres ; secondement combiner le mouvement oscillatoire du point avec un déplacement continu dirigé perpendiculairement à la direction des vibrations. C'est ainsi, par exemple, que l'on peut rendre visible la ligne sinueuse qui représente le mouvement oscillatoire, en déplaçant l'œil avec rapidité dans un sens perpendiculaire aux vibrations.

Ces premières expériences ne sont en quelque sorte que les préliminaires de la méthode, le développement et l'application sous une autre forme d'idées déjà mises en œuvre dans d'autres appareils, notamment dans l'ingénieux kaléidophone de M. Wheastone. Je ne dois pas non plus dissimuler la part d'inspiration que j'ai due, lors de mes premières recherches, au souvenir de l'emploi des miroirs à rotation rapide, utilisés d'une façon si remarquable par MM. Wheastone, Arago, et en dernier lieu par M. Foucault.

Ce qui suit me paraît sortir tout à fait des errements antérieurs, et constitue à proprement dire la méthode optique, dont l'application générale me paraît réalisable aujourd'hui, comme on pourra le juger par les détails mêmes donnés dans le cours du Mémoire.

Le problème dont j'ai entrepris la solution est le suivant : Comparer, sans le secours de l'oreille, les mouvements vibratoires de deux corps, de façon à connaître le rapport exact des nombres de vibrations qu'ils exécutent dans le même temps, ainsi que toutes les circonstances qui, pendant la durée du phénomène, caractérisent leurs mouvements relatifs.

Ce problème peut être résolu en obtenant au moyen d'un artifice particulier la composition optique, si je puis m'exprimer ainsi, des deux mouvements vibratoires, soit suivant la même direction, soit suivant des directions rectangulaires.

II. — *Composition optique de deux mouvements vibratoires suivant la même direction.*

La composition des mouvements vibratoires suivant la même direction ne s'applique utilement qu'au cas où les deux corps sont à l'unisson l'un de l'autre ou dans le voisinage de l'unisson.

Pour obtenir cette composition, nous plaçons en regard l'un de l'autre deux diapasons armés de miroirs. La lumière partie du point O, *fig.* 5, tombe sur le premier miroir suivant une direction sensiblement normale à la surface M, de là sur le second M′, et de là dans l'œil ou sur un écran E (dans ce dernier cas, le faisceau doit traverser une lentille L afin de produire une image nette du point O).

Les axes des diapasons sont verticaux et les miroirs sensiblement parallèles.

Supposons d'abord les diapasons bien d'accord, faisons vibrer le premier seulement ; l'image s'allonge, comme

nous l'avons vu précédemment. Faisons maintenant vibrer les deux diapasons à la fois, l'allongement de l'image devient plus grand ou plus petit, suivant qu'il y a ou non concordance entre les mouvements simultanés communiqués à l'image par la vibration des deux diapasons.

Si les deux diapasons passent en même temps et dans le même sens par leur forme d'équilibre, l'allongement de l'image atteint son maximum. Si au contraire ils y passent en même temps, mais en sens contraire, l'allongement atteint son minimum, et peut même être nul, si les amplitudes des mouvements vibratoires communiqués au faisceau réfléchi par les deux miroirs sont tout à fait égales. Enfin l'allongement de l'image prend des valeurs plus ou moins grandes, suivant qu'il s'écoule un temps plus ou moins long entre les moments précis où les deux diapasons passent par leur forme d'équilibre.

C'est le rapport entre ce temps et la durée d'une vibration double qui constitue ce que nous appellerons la *différence de phase*.

Dans le cas où les diapasons sont rigoureusement d'accord, la trace lumineuse éprouve simplement un décroissement progressif de longueur dû à l'extinction des vibrations. Mais dans le cas où l'accord est légèrement altéré, alors la trace lumineuse éprouve dans sa longueur des variations périodiques, et en même temps que l'oreille entend le battement qui accuse le défaut d'accord, l'œil aperçoit de la façon la plus nette les pulsations concomitantes de l'image.

Pour analyser ces phénomènes, nous commencerons par examiner comment se déplace l'image d'un point lumineux placé en avant d'un miroir qui tourne autour d'un axe situé dans son plan,

Soit O, *fig.* 6, le point lumineux ; je mène par ce point un plan perpendiculaire à l'axe de rotation du miroir. Soient C la trace de l'axe sur ce plan et CM la trace du miroir.

Du point C comme centre, avec CO pour rayon, décrivons une circonférence, puis prenons l'arc MO′ égal à MO; le point O′ sera évidemment l'image du point O. Si le miroir tourne d'un certain angle MOM′ mesuré par l'arc MM′, le point O′ se déplacera sur la circonférence en décrivant un arc OO′ double de MM′.

Ceci posé, quand un miroir fixé à l'une des branches d'un diapason oscille en s'écartant infiniment peu de sa position d'équilibre, nous pouvons le considérer comme placé sensiblement dans les mêmes conditions que s'il oscillait autour d'un axe passant par le nœud de vibration. L'image réfléchie va donc décrire un très-petit arc de cercle, qui dans la pratique se réduira sensiblement à une ligne droite. Cette ligne paraîtra verticale, si le diapason a son axe vertical, et si on regarde dans le plan COMO′; mais si l'œil est placé en dehors de ce plan, à mesure que l'œil s'en écarte, la ligne paraît de plus en plus inclinée.

Néanmoins cette inclinaison apparente ne peut pas être plus grande que l'inclinaison réelle de la droite par rapport à la verticale. Or cette inclinaison peut être réduite sensiblement à zéro en opérant de la manière suivante. Il suffit pour cela de placer le point lumineux à la même hauteur que le centre du miroir sur une ligne sensiblement normale à celui-ci, et à une distance qui soit beaucoup plus grande que la longueur comprise entre le centre du miroir et le nœud de vibration. En effet, l'angle OCM est alors très-près d'être droit, il en est de même de l'angle O′CM, et l'arc O″O′ décrit par l'image est sensiblement vertical.

Soient maintenant M et M′ nos deux miroirs, O le point lumineux, O′ son image dans le premier miroir, O″ l'image de O′ dans le second miroir; admettons les restrictions ci-dessus énoncées qui donnent aux images un mouvement sensiblement vertical. Pour un déplacement infiniment petit du miroir M, l'image O′ se déplacera verticalement de la quantité $O'O'_1$, donc O″ se déplacera verticalement de la

même quantité $O''O''_1$; si le miroir M' éprouve aussi un petit mouvement, l'image O'_1 viendra en O''_2 dans la même verticale, et le déplacement total sera la somme algébrique des déplacements que l'image O'' prendrait sous l'influence des mouvements de chacun des mouvements des miroirs considérés séparément.

C'est seulement en se plaçant dans les conditions qui rendent ce principe exact, que l'on peut analyser sans trop de difficulté les phénomènes qui viennent d'être exposés.

Pour aborder cette question par des considérations purement géométriques, il est nécessaire d'admettre que les mouvements vibratoires dont il s'agit ne sont pas quelconques, mais qu'ils sont assujettis à la loi la plus simple qui régit les mouvements oscillatoires, c'est-à-dire à la loi des oscillations infiniment petites d'un pendule. Cette loi est du reste celle à laquelle satisfait le mouvement d'un point matériel ramené vers sa position d'équilibre stable par une action qui croît proportionnellement à l'écart qu'il subit.

Cette loi peut s'exprimer géométriquement de la manière suivante :

Soient O, *fig.* 8, la position d'équilibre du point matériel, AB la ligne suivant laquelle il oscille ; décrivons sur AB comme diamètre une circonférence AMB. Considérons maintenant le point mobile dans l'une quelconque de ses positions, en N par exemple. Menons en ce point une perpendiculaire NM à la ligne AB ; à mesure que le point N se déplace, le point M se meut aussi sur la circonférence AMB. Si le mouvement du point N est un mouvement oscillatoire semblable à celui d'un pendule écarté infiniment peu de sa position d'équilibre, le mouvement du point M sera un mouvement de révolution uniforme autour de la circonférence AB. Dans ce mouvement le point M fera un tour pendant la durée d'une vibration double du point N.

Nous appelons *phase du mouvement vibratoire* l'arc dé-

crit par le mobile M compté à partir d'un certain point du cercle pris pour origine du mouvement. Cet arc se mesure ordinairement en prenant pour unité la longueur de la circonférence. Dans tout ce qui va suivre nous choisirons pour origine le point S qui a pour projection le point O, position d'équilibre du point oscillant N. Quand la phase croît d'un nombre entier de circonférences, le point N reprend exactement la même position.

Supposons maintenant le point oscillant animé à la fois de deux mouvements oscillatoires dirigé suivant la même ligne droite OV, *fig.* 9. Supposons que le premier mouvement ait pour effet de transporter à un certain instant le point N à une distance du centre égale à OM, que le second mouvement le transporte au même instant à une distance du centre égale à ON; s'il est animé à la fois de ces deux mouvements, il devra être au même instant à une distance du centre égale à OM + ON. Nous pouvons considérer les deux mouvements vibratoires comme étant chacun la projection d'un mouvement de rotation uniforme accompli par un point qui tournerait autour d'une certaine circonférence. Soit donc m le mobile dont M est la projection, n le mobile qui a sa projection en N. Soient On et Om les rayons des circonférences correspondantes, construisons le parallélogramme Ompn, puis abaissons sur OV la perpendiculaire pP, nous aurons par construction O$m = np$; ces deux lignes faisant le même angle avec la direction OX auront des projections égales OM = NP, donc OP = OM + ON; donc le point soumis à l'action simultanée des deux mouvements sera précisément à une distance du centre égale à OP.

Ceci posé, nous avons plusieurs cas à considérer.

1°. Supposons d'abord que les deux mouvements soient de même période, les deux mobiles m et n tournent du même angle dans le même temps, l'angle mon qui exprime à chaque instant la différence de phase reste constant, le parallélogramme conserve sa forme, tout en tournant au-

tour du point O, la distance Op reste constante, et le point p se meut d'un mouvement uniforme autour du point O dans un cercle de rayon Op.

Ainsi, dans ce cas, le mouvement résultant est assujetti à la même périodicité et à la même loi que les deux mouvements composants; seulement son amplitude est égale à Op, c'est-à-dire à la diagonale d'un parallélogramme dont les côtés sont égaux aux amplitudes des deux mouvements composants, et dont l'angle au sommet est égal à la différence constante de phase de ces deux mouvements.

Si la différence de phase est nulle, l'amplitude du mouvement résultant est égale à la somme des amplitudes des mouvements composants.

Si la différence de phase est égale à $\frac{1}{2}$ unité, l'amplitude du mouvement résultant est égale à la différence des amplitudes des mouvements composants. Dans le cas où ces amplitudes seraient égales, l'amplitude du mouvement résultant se réduirait à zéro.

2°. Supposons que les deux mouvements soient à très-peu près de même période, alors la ligne pO va tourner autour du point O, et en même temps sa longueur va se modifier progressivement à mesure que la différence de phase va croître; le point p va donc décrire une spirale qui s'approchera du centre à mesure que la différence de phase variera de 0 à $\frac{1}{2}$, et s'en écartera ensuite quand cette même différence croîtra de $\frac{1}{2}$ à 1, s'en rapprochera de nouveau quand la différence croîtra de 1 à $\frac{3}{2}$, et s'en éloignera encore quand elle croîtra de $\frac{3}{2}$ à 2, et ainsi de suite. Dans l'hypothèse que nous avons admise, la longueur du rayon op variant très-peu pendant une révolution entière de ce rayon, le point P exécutera des oscillations successives dont chacune sera à très-peu près symétrique de part et d'autre du point o. L'amplitude de ces oscillations variera périodiquement entre deux limites extrêmes, dont l'une est égale à la somme des amplitudes des mouvements compo-

sants, et l'autre à leur différence. Supposons maintenant que la durée de la sensation visuelle corresponde à un nombre d'oscillations assez faible pour que pendant leur durée l'amplitude n'ait pas sensiblement varié, la grandeur de l'image produite par la composition des deux mouvements dépendra, à chaque instant, de l'amplitude présente du mouvement résultant, et comme cette amplitude varie périodiquement, l'image éprouvera elle-même dans sa grandeur des variations périodiques entre les deux limites indiquées ci-dessus.

Une pulsation complète de l'image sera accomplie quand la différence de phase aura augmenté d'une unité, c'est-à-dire quand, sous l'influence de l'un des mouvements, le point aura fait une oscillation complète de plus que sous l'influence de l'autre.

Les mêmes résultats peuvent être démontrés par le calcul, comme il suit :

Soient

x, l'écart produit dans le point O″, *fig.* 7, par le mouvement du premier miroir ;

x', l'écart produit dans le point O″ par le mouvement du second miroir ;

X, le déplacement résultant ;

τ, la durée de l'oscillation complète du premier miroir ;

τ', la durée de l'oscillation complète du second miroir ;

t, le temps compté à partir d'un des instants où $x = 0$.

Nous aurons

$$x = a \sin 2\pi \frac{t}{\tau}, \quad x' = a' \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau'} + \frac{\alpha}{\tau'}\right),$$

$$X = x + x'.$$

Posons

$$\frac{t}{\tau} = n, \quad \frac{t}{\tau'} = n + \omega.$$

n sera le nombre de vibrations exécutées en une seconde par le premier diapason.

Nous aurons

$$x = a \sin 2n\pi t, \quad x' = a' \sin\left[2n\pi t + 2\pi\left(\omega t + \frac{\alpha}{\tau'}\right)\right].$$

Posons

$$2n\pi t = p, \quad 2\pi\left(\omega t + \frac{\alpha}{\tau'}\right) = q,$$

il vient

$$\begin{aligned} X = x + x' &= a \sin p + a' \sin(p + q) \\ &= (a + a' \cos q) \sin p + a' \sin q \cos p. \end{aligned}$$

Si nous posons

$$X = A \sin(p + r),$$

nous en tirerons les équations de condition

$$A = \sqrt{a^2 + a'^2 + 2aa' \cos q},$$

$$\tang r = \frac{a' \sin q}{a + a' \cos q}.$$

Deux cas peuvent se présenter :

1°. $\tau = \tau'$. Nous rentrons dans un problème traité dans tous les livres d'optique, et nous déduisons de la simple inspection des formules, que le mouvement oscillatoire est de même période que les mouvements composants. De plus, son amplitude A peut varier depuis $a + a'$ jusqu'à $a - a'$, suivant la différence initiale de phase, seulement elle conserve une valeur constante tant que a et a' ne varient pas sensiblement.

2°. Si τ et τ' sont différents, alors le mouvement résultant se complique, car A et r sont fonctions de $a\,a'$ et de q qui est alors fonction de t; il y a donc dans le mouvement résultant changement continu dans l'amplitude; de plus, comme la quantité située sous le signe sinus $(p + r)$, de laquelle dépend la période du mouvement oscillatoire, ne varie pas proportionnellement au temps, les diverses oscillations n'ont pas la même durée.

Nous ne considérerons ici que le cas où l'accord des dia-

pasons est altéré très-faiblement. Dans ce cas ω est très-petit par rapport à n, r varie donc très-lentement avec le temps. Or la durée d'une oscillation est précisément la quantité dont il faut accroître le temps pour que $p + r$ augmente de 2π. Si r reste constant, cette quantité est égale à τ. Si r varie très-lentement, cette quantité diffère très-peu de τ. Il se produira donc un grand nombre d'oscillations du mouvement résultant avant que la différence de phase et l'amplitude aient sensiblement changé; si ce temps est d'ailleurs supérieur à la durée de la sensation visuelle, la longueur de la trace lumineuse sera à chaque instant proportionnelle à la valeur de la quantité A, et comme cette quantité varie périodiquement de $a + a'$ à $a - a'$, nous aurons dans l'image ces pulsations régulières que l'expérience nous a permis de constater. Remarquons d'ailleurs que la quantité A reprendra la même valeur toutes les fois que q augmentera de 2π, c'est-à-dire toutes les fois que ωt augmentera de 1; donc la durée d'une pulsation complète de l'image sera $\frac{1}{\omega}$.

L'identité des équations que nous avons prises avec celles qui expriment le mouvement d'un point de l'air soumis à l'action simultanée de deux mouvements ondulatoires qui diffèrent par l'intensité et par la période, indique suffisamment la liaison intime qui existe entre cette sorte de battement optique et le battement acoustique. Les deux phénomènes sont assujettis à la même périodicité, mais leurs maximas ne coïncident pas rigoureusement à cause de la distance inégale que les ondes ont à parcourir pour atteindre l'oreille. Cette distance serait, du reste, avec les appareils ci-dessus décrits, assez difficile à évaluer rigoureusement, car chaque appareil ébranle l'air par une surface assez étendue, et ne peut pas être considéré comme formant un centre unique d'ondulations sonores.

C'est en employant des appareils qui réuniront une

grande sonorité à des dimensions très-restreintes, qu'on pourra constater la différence précise qui existe entre le moment du maximum optique et celui du maximum acoustique, et en déduire d'une façon directe la mesure de la longueur d'onde qui correspond à un son donné.

L'étude du phénomène des battements trouvera dans cette partie de notre méthode, et plus encore dans ce qui va suivre, un puissant auxiliaire. Il sera possible ainsi de contrôler avec efficacité les diverses théories proposées pour l'explication de ce phénomène. Notre méthode fournira surtout le moyen de déterminer la part réelle que peut avoir dans ce phénomène la réaction mutuelle des corps vibrants, réaction que nous sommes loin de nier, mais à laquelle nos expériences ne nous permettent pas dès à présent d'attribuer une importance aussi grande que l'avait fait Savart.

III. — *Composition optique de deux mouvements vibratoires dirigés dans des sens rectangulaires.*

C'est surtout en combinant dans deux sens rectangulaires les mouvements oscillatoires communiqués à l'image du point lumineux, que l'on arrive à trouver dans le phénomène qui se produit alors, de précieuses indications relativement au mouvement des deux corps vibrants.

Cette méthode peut s'expérimenter de la façon la plus commode à l'aide de deux diapasons, *fig.* 10. L'un des deux B a son axe vertical, l'autre A a son axe horizontal. Un pinceau de lumière parti de la lampe O tombe sur le miroir B, de là sur le miroir A, et arrive enfin dans l'œil armé d'une lunette. On ajuste la lunette de façon à voir nettement l'image de l'ouverture O dans le miroir A.

Si l'on fait vibrer le diapason A, l'image oscille rapidement dans le sens horizontal et prend l'apparence d'une ligne lumineuse dirigée horizontalement. Si l'on fait vibrer seulement le diapason vertical B, l'image s'allonge dans le sens vertical. Mais si l'on fait vibrer les deux diapasons à

la fois, l'image prend alors un mouvement complexe dû à la combinaison des deux mouvements, et décrit dans l'espace une courbe plus ou moins compliquée, dont la forme dépend du rapport entre les nombres de vibrations exécutées dans le même temps par les deux diapasons.

Cette courbe s'illumine dans une étendue plus ou moins grande, qui dépend de la durée de la sensation visuelle : de là résulte une série d'apparences que nous allons décrire, et dont nous donnerons ultérieurement la théorie (1).

1. *Diapasons à l'unisson. — Rapport des nombres de vibrations* 1 *à* 1.

Dans ce cas la courbe décrite par le point lumineux est une ligne droite ou une ellipse, dont les axes sont plus ou moins inclinés par rapport aux directions verticale et horizontale.

Ces diverses apparences sont représentées dans la *Pl. II*, *fig.* 11, et forment la série (1 : 1).

Lorsque les diapasons sont d'accord, la courbe conserve exactement la même forme pendant toute la durée des vibrations, à la condition toutefois que les amplitudes des deux vibrations rectangulaires décroissent dans le même rapport. La forme aperçue dépend de la différence initiale de phase, différence qui est déterminée par le hasard, sauf quand les diapasons sont montés sur le même support. Les figures successives de la série (1 : 1) représentent les diverses formes que prend la courbe pour toutes les différences de phase croissant de huitième en huitième, depuis 0 jusqu'à 1. Dans le cas où les amplitudes sont égales, la figure qui correspond aux différences $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sont des cir-

(1) Cette courbe est en réalité une courbe à double courbure, mais pour l'œil l'apparence est la même que si elle était située entièrement dans un plan perpendiculaire à l'axe optique de la lunette.

conférences exactes; dans le cas contraire, ce sont des ellipses ayant leurs axes placés dans les directions horizontale et verticale.

Si les vibrations de l'un des diapasons s'éteignent plus rapidement que celles de l'autre, alors l'axe de l'ellipse se rapproche de la direction du diapason le plus fortement ébranlé, et en même temps l'ellipse tend vers la ligne droite.

Si les diapasons ne sont pas tout à fait d'accord, la différence initiale de phase ne se maintient pas, et la courbe passe par toutes ses variétés. Elle semble animée d'une sorte de balancement d'autant plus rapide, que les diapasons sont plus loin de l'accord. Lorsque la courbe a passé par toutes ces apparences distinctes pour revenir à sa forme initiale, on est sûr que l'un des diapasons a exécuté durant ce temps une vibration double de plus que l'autre.

2. — *Diapasons à l'octave.*

Quand les diapasons sont exactement à l'octave, ils donnent l'une des figures formant la série (1 : 2).

La figure apercue au premier instant conserve la même forme, si l'accord est irréprochable. S'il y a une petite différence d'accord, la figure passe par toutes les transformations indiquées; et elle a passé par toutes les formes possibles, quand le diapason le plus aigu a fait une vibration double de plus ou de moins que le nombre qu'il exécuterait s'il y avait accord.

3. — *Diapasons donnant, l'un le son* 1, *l'autre le son* 3.

Les diverses figures qui correspondent à cette hypothèse sont celles de la troisième ligne, série (1 : 3). Dans le cas d'un léger désaccord, mêmes observations que ci-dessus.

Comme exemple du cas où les diapasons exécutent dans le même temps des nombres de vibrations dont le rapport est celui de deux nombres entiers, nous avons figuré dans la quatrième et la cinquième ligne les courbes qui correspondent au rapport de quinte et de quarte.

4. — *Diapasons dont les nombres de vibrations sont dans le rapport de 2 à 3.*

Les figures correspondantes forment la série (1 : 3).

Dans le cas de désaccord, la figure passe par toutes ses transformations quand le diapason le plus aigu a fait une demi-vibration double de plus ou de moins que le nombre nécessaire pour qu'il y ait accord.

5. — *Diapasons dont les nombres de vibrations sont dans le rapport de 3 à 4.*

Série (3 : 4). Mêmes observations que précédemment.

Quand la figure a passé par toutes ses transformations, le diapason le plus aigu a fait un tiers de vibration double de plus ou de moins que le nombre nécessaire pour qu'il y ait accord.

Remarque. — La complication des figures s'accroît à mesure que les deux termes du rapport des nombres de vibrations supposé réduit à sa plus simple expression prennent une valeur plus élevée. Il serait donc impossible de reconnaître le rapport auquel on a affaire, si la courbe ne portait en elle-même l'indication précise des deux termes de ce rapport. Considérons en effet le cas où la courbe est complète, c'est-à-dire où il n'y a pas superposition des traits les uns sur les autres; il y a tout autour de la courbe un certain nombre de sommets situés sur les quatre côtés d'un rectangle dont les dimensions sont égales précisément aux amplitudes des vibrations horizontale et verticale. Comptons le nombre de sommets situés à la partie supérieure, puis le nombre de sommets situés sur l'un des côtés verticaux du rectangle, à droite par exemple : ces deux nombres sont le numérateur et le dénominateur de la fraction qui exprime le rapport des deux nombres de vibrations exécutées par ces deux corps, le numérateur correspondant au diapason vertical, le dénominateur au diapason

horizontal. Exemple : *fig.* 5, série (3 : 4), différence $\frac{2}{12}$; nous avons trois sommets à la partie supérieure, quatre à la droite de la courbe, le rapport des nombres de vibrations est $\frac{4}{3}$; le diapason vertical est à la quarte en dessous du diapason horizontal. Dans le cas où la figure se simplifie par la superposition d'une moitié du tracé sur l'autre, série (3 : 4), *fig.* 7, on arrive au rapport des nombres de vibrations en comptant comme doubles les sommets, et en comptant comme simples les points d'arrêt.

Nous avons exposé sommairement les principaux résultats fournis par ce mode d'expérimentation; entrons maintenant dans l'examen théorique des phénomènes. Afin d'en rendre l'intelligence facile, même aux personnes étrangères au maniement du calcul algébrique, nous avons tâché de tout interpréter par de simples considérations géométriques. Nous allons donc donner tout d'abord la théorie géométrique de ces phénomènes, nous réservant de les traiter ultérieurement par le calcul.

CHAPITRE II.

THÉORIE GÉOMÉTRIQUE DE LA COMPOSITION DE DEUX MOUVEMENTS VIBRATOIRES RECTANGULAIRES.

Tracé graphique des courbes de vibration.

1. Nous admettons, comme dans ce qui précède, que les deux mouvements sont assujettis à la loi la plus simple qui régisse les mouvements oscillatoires, c'est-à-dire à la loi des oscillations infiniment petites d'un pendule. Nous considérerons donc, comme ci-dessus, le mouvement oscillatoire comme la projection sur un diamètre d'un cercle du mouvement d'un mobile qui parcourt la circonférence d'un mouvement uniforme.

Ce genre de considération nous fournit un moyen simple

et pratique de tracer par points la courbe qui correspond à un rapport quelconque dans les périodes et les amplitudes des deux mouvements composants.

Représentons, en effet, par O, *fig* 12, *Pl. I*, la position que l'image occupe dans le champ de lunette, les diapasons étant immobiles. Si l'on fait vibrer le diapason horizontal, l'image oscille entre les limites A et A′ également éloignées du point O. De même, si le diapason vertical vibre seul, l'image oscillera entre les limites B et B′ situées sur la verticale du point O. Supposons maintenant le point soumis aux deux mouvements à la fois, et soient P et Q les positions qu'il occuperait à un instant donné, s'il était soumis seulement à l'influence du mouvement horizontal, ou du mouvement vertical, il sera par l'effet de la composition des deux mouvements en R sur la diagonale du parallélogramme construit sur OP et OQ. Traçons maintenant les circonférences qui ont pour diamètres A′A et B′B. D'après ce que nous avons dit tout à l'heure, le point P sera la projection du point M′ et le point Q la projection du point M. Le point R étant déjà connu, pour avoir d'autres points de la courbe il suffit de faire tourner sur les circonférences AA′ et BB′ les points M et M′, de façon que leurs déplacements respectifs soient dans le rapport exact des nombres de vibrations exécutées dans le même temps par les deux corps vibrants. S'il s'agit, par exemple, de deux diapasons à la quinte l'un de l'autre, il faut, pour avoir un nouveau point R′ de la courbe, faire parcourir aux points M et M′ des arcs MM_1 $M'M'_1$ qui soient entre eux dans le rapport de 2 à 3, et mener par M'_1 une verticale, par M_1 une horizontale dont la rencontre se fera précisément en R′.

La solution de ce problème peut être realisée facilement au moyen d'un appareil à tracé continu, dont l'exécution ne présenterait aucune difficulté pour un mécanicien habitué à la construction des instruments de précision. J'avais

même essayé de mettre en jeu ces principes dans une machine grossièrement exécutée en bois. La construction même de l'appareil ne m'a pas permis d'obtenir des résultats suffisamment exacts, mais j'ai pu me convaincre par cet essai que le problème était susceptible d'une solution précise; j'ai dû seulement m'arrêter devant la perspective d'une dépense supérieure aux ressources dont je pouvais disposer (1). Néanmoins, pour éviter la perte énorme de temps qu'aurait entraînée le tracé graphique de mes courbes sans aucun autre auxiliaire que la règle et le compas, j'ai imaginé le moyen suivant pour avoir très-rapidement un nombre suffisant de points de chaque courbe.

Sur une plaque de laiton bien dressée j'ai fait tracer deux cercles AA′ et BB′, *fig.* 13, dont les diamètres étaient entre eux dans le rapport de 2 à 3 (on aurait pu prendre un autre rapport quelconque); on a mené par le centre commun O des deux cercles deux lignes rectangulaires; on a ensuite divisé dans chaque cercle chaque quadrant en huit parties égales (on aurait pu choisir un autre nombre); on a ensuite joint deux à deux les points de division du cercle AA′ par des lignes parallèles à BB′, et on a mené les tangentes en A et en A′. On a opéré de même sur le cercle BB′ au moyen de lignes de jonction parallèles à AA′. L'ensemble de ces lignes prolongées jusqu'à leur mutuelle rencontre a formé un rectangle quadrillé présentant un nombre de points d'intersection égal à 17×17 ou 289.

J'ai fait faire toute l'opération précédente par un graveur exercé, et on a ensuite tiré sur papier un certain nombre d'épreuves de cette figure. Chacun de ces papiers permettait, comme nous allons le voir, de tracer rapidement et avec exactitude les divers types de nos figures.

---

(1) J'espère être prochainement en mesure de combler cette lacune à l'aide des fonds que l'Académie des Sciences a bien voulu mettre à ma disposition.

Supposons, en effet, qu'il s'agisse de tracer la figure qui correspond au rapport de 2 à 3, 2 pour le diapason vertical, 3 pour le diapason horizontal; nous connaissons à l'avance la différence de phase, supposons qu'elle soit de $\frac{5}{32}$, et que le diapason horizontal soit en avance sur l'autre.

Nous comptons à partir de l'origine O cinq divisions sur le rayon OA. Nous marquons le point ainsi obtenu. Ce point appartient à la courbe, car il correspond à un déplacement nul dans le sens vertical, et à un déplacement dans le sens horizontal qui ferait parcourir au point M', *fig* 12, $\frac{5}{32}$ de tour, c'est-à-dire à la fraction de vibration qui correspond aux $\frac{5}{32}$ de la durée d'une vibration double.

Une fois ce point marqué, nous obtenons le suivant en avançant de trois divisions dans le sens horizontal et de deux dans le sens vertical, et nous arrivons ainsi à un second point de la courbe. En effet, la quantité dont nous avons avancé dans le sens horizontal correspond à une rotation de $\frac{3}{32}$ du mobile M', et la quantité dont nous avons marché dans le sens vertical correspond à une rotation du mobile M égale à $\frac{3}{32}$ de tour. En continuant de même nous obtiendrons de nouveaux points de la courbe. Nous aurons soin, toutes les fois que nous atteindrons ainsi les limites du mouvement horizontal ou vertical, de rétrograder de façon à compléter le nombre de divisions que nous devons parcourir.

Nous continuerons ainsi jusqu'à ce que nous soyons revenu au point de départ. Nous réunirons ensuite tous les divers points par un tracé continu qui sera plus ou moins exact suivant que les points seront plus ou moins espacés. Nous ajouterons encore à la précision du tracé, en remarquant que la courbe doit être tangente aux quatre côtés du rectangle.

Ce procédé ne peut pas nous donner les figures d'une même série qui correspondent à toutes les différences imaginables de phase, cependant il peut en donner un grand

nombre, comme nous l'allons voir. Soit en effet $\frac{m}{n}$ le rapport des nombres de vibrations exécutées dans le même temps par les deux diapasons, m correspondant au diapason horizontal et n au diapason vertical. Supposons que nous prenions pour point de départ de notre tracé un point de notre papier quadrillé, dont la distance au diamètre A'A renferme h divisions, tandis que la distance au diamètre BB' en renferme k; soit I, *fig.* 14, ce point de la courbe; supposons que la trajectoire avant d'arriver au point I ait coupé le diamètre AA' en R. Si nous prenions le point R pour point de départ, la différence initiale de phase rapportée au mouvement horizontal serait l'arc de la circonférence AA' qui a pour projection OR divisé par la circonférence entière, c'est-à-dire

$$\frac{\text{TS}}{2\pi \times \text{OA}} = \frac{\text{TG}}{2\pi \times \text{OA}} - \frac{\text{SG}}{2\pi \times \text{OA}}.$$

Mais

$$\frac{\text{SG}}{2\pi \times \text{OA}} = \frac{\text{NV}}{2\pi \times \text{OB}} \times \frac{m}{n};$$

or, par hypothèse,

$$\frac{\text{TG}}{2\pi \times \text{OA}} = \frac{k}{32}$$

et

$$\frac{\text{NV}}{2\pi \times \text{OB}} = \frac{h}{32};$$

donc la différence initiale de phase est donnée par la relation

$$\text{D} = \frac{k}{32} - \frac{h}{32} \times \frac{m}{n}.$$

Cette relation a été utilisée dans la série (3 : 4), *Pl. II.* En effet, dans cette série

$$\text{D} = \frac{p}{24};$$

or dans ce cas

$$\frac{m}{n} = \frac{4}{3},$$

il faut donc satisfaire à la relation

$$\frac{p}{24} = \frac{k}{32} - \frac{h}{32} \times \frac{4}{3}.$$

Posons

$$k = 0,$$

il viendra

$$h = -p,$$

c'est-à-dire qu'il faudra commencer le tracé par les diverses divisions de la ligne BB' au-dessous de O.

Tel est le mode de tracé que nous avons employé pour obtenir les modèles des figures réduites dont le tableau forme la *fig.* 11.

J'avais d'abord fait construire une planche dont tous les points d'intersection étaient percés d'un trou d'aiguille, et j'obtenais les courbes en plaçant cette plaque sur le papier et piquant à l'aide d'une aiguille fine tous les points appartenant à la courbe que je voulais décrire. C'est d'après le conseil de M. Pouillet que j'ai fait tirer des épreuves sur papier de la planche divisée ; de cette manière on a plus de facilité pour faire le tracé avec exactitude, et surtout pour suivre la marche véritable de la courbe (1).

II. — *Interprétation géométrique des apparences présentées par les courbes lumineuses.*

Section A. *Principes généraux.* — Soient O, *fig.* 15, la position d'équilibre du point lumineux aperçu dans le champ de la lunette A'A, B'B les limites de son excursion oscillatoire dans le sens vertical et horizontal, ON et OM

(1) Toutes les courbes de la *Pl. II* ont été tracées par M. Dulos au moyen d'un diagramme réduit aux dimensions mêmes de ces figures et semblable à la *fig.* 13; aussi sont-elles exécutées avec la plus grande exactitude.

deux déplacements simultanés du point correspondant à un moment quelconque de son mouvement composé, le point se trouvera par l'effet de la composition des deux mouvements en P.

Prenons la ligne BB' comme axe d'un cylindre à base circulaire ayant AA' pour diamètre, traçons sur ce cylindre la circonférence A'HA que nous appellerons *circonférence moyenne;* puis, au moyen des perpendiculaires MQ et PR élevées sur le plan AOB, projetons les points M et P sur le cylindre en R et en Q; pendant que le point M et le point P se déplacent, le point Q se meut sur le cercle dont le diamètre est A'A, tandis que le point R oscille de part et d'autre de ce point d'une quantité égale à celle dont le point P se déplace dans le sens vertical, et cela en restant toujours sur la même arête du cylindre que le point Q.

La ligne sinueuse décrite par le point R dans l'espace a précisément pour projection celle que le point P décrit en réalité dans le plan AOB, et pour un observateur situé à une distance infinie sur le prolongement de la ligne OH, l'apparence produite par le mouvement du point P sur le plan est la même que celle produite par le mouvement du point R dans l'espace. Nous avons établi au début de ce chapitre, que le mouvement du point Q était uniforme, et qu'il décrivait un tour entier pendant la durée d'une vibration double du diapason horizontal. Quant au point R, il exécute de part et d'autre du point Q des oscillations régulières qui lui font parcourir sur la surface du cylindre une ligne sinueuse dont toutes les sinuosités sont égales.

Si le diapason vertical et le diapason horizontal effectuent dans le même temps des nombres de vibrations qui soient entre eux comme deux nombres entiers, 3 et 4 par exemple, le point R exécutera trois sinuosités complètes de part et d'autre du cercle moyen, tout en faisant quatre tours entiers autour du cylindre, et il continuera ensuite à se mouvoir en revenant sur le tracé primitif.

Quel que soit le rapport des deux nombres de vibrations, il arrivera toujours qu'après un nombre suffisant de tours le point mobile reviendra à l'origine de son mouvement, sinon rigoureusement, du moins assez approximativement pour que la courbe nouvelle ne se sépare pas sensiblement de la précédente. Seulement, si le nombre de vibrations que le point doit exécuter pour que cette condition soit remplie est trop considérable pour s'accomplir dans la durée pendant laquelle la sensation persiste dans l'œil, alors la courbe ne s'illumine que dans une portion de son étendue, et comme la partie visible change à chaque instant, il en résulte des apparences de mouvement que nous analyserons bientôt.

SECTION B. *Cas où les nombres de vibrations des deux diapasons sont entre eux dans un rapport simple.* — Nous supposerons la rapidité des vibrations assez grande pour que le point lumineux revienne sur le tracé qu'il a déjà parcouru, avant que la sensation soit éteinte dans l'œil. La courbe sera donc illuminée dans toute son étendue.

La forme qu'elle présentera dépendra du rapport des nombres de vibrations, et de la différence de temps qui existe entre les moments où l'image passe par le milieu de son excursion dans le sens vertical et dans le sens horizontal.

Si les diapasons partent en même temps de leur position d'équilibre, la courbe aperçue part du point O, *fig.* 16, et la courbe tracée sur le cylindre du point H. Si au contraire le point lumineux est déjà déplacé dans le sens horizontal de la quantité OM, au moment où il commence à se mouvoir verticalement, alors la courbe sinueuse tracée sur le cylindre partira d'un certain point Q, projection de M sur la circonférence moyenne. Ce point est situé à une certaine distance HQ du point H, et le rapport de HQ à la circonférence entière représentera la fraction de la durée d'une vibration double du diapason horizontal, qui s'écoule entre

les instants où les deux diapasons passent par leur position d'équilibre. Cette quantité est ce que nous appelons la différence initiale de phase.

Dans le second cas, la courbe tracée sur le cylindre a exactement la même forme que dans le premier, car elle est produite par l'oscillation régulière d'un point de part et d'autre d'un autre point qui court d'un mouvement uniforme le long de la circonférence moyenne. Or, tant qu'il n'y a de changement que dans la différence initiale de phase, le mouvement du point Q, *fig.* 15, s'effectue avec la même rapidité, et l'ocillation du point R, de part et d'autre du point Q, se fait suivant la même loi. Les courbes HF et QG, *fig.* 16, ont donc exactement la même forme. Il n'en est pas de même de leurs projections; et, dans le second cas, l'apparence est la même pour l'observateur que si, au lieu de tracer la courbe dans une autre région de la surface du cylindre, on avait simplement fait tourner le cylindre lui-même avec la courbe qu'il porte d'une fraction de tour égale au rapport de HQ à la circonférence entière, c'est-à-dire précisément de la différence de phase.

Ainsi les figures variées qui correspondent à un même rapport dans les nombres de vibrations, ne sont autre chose que les diverses apparences que présenterait une même courbe tracée, non pas sur un plan, mais dans l'espace sur un cylindre, si on faisait tourner ce cylindre autour de son axe, l'œil de l'observateur étant placé sur une perpendiculaire à l'axe située dans le plan de la *circonférence moyenne*.

Chaque figure, nous venons de le prouver, peut être considérée comme la projection d'une ligne sinueuse tracée sur un cylindre à axe vertical; mais on peut aussi la considérer comme la projection d'une ligne sinueuse tracée sur un cylindre à axe horizontal. Seulement, si dans le premier cas la ligne fait m sinuosités en n tours de cylindre, dans le second elle fera n sinuosités en m tours.

L'apparence de ces courbes à trois dimensions peut être présentée aux yeux d'une façon très-simple à l'aide du stéréoscope, comme nous l'avons indiqué dans une Note présentée à l'Académie des Sciences le 17 novembre 1856, et dont nous reproduisons ici un extrait :

NOTE

Sur un cas particulier de stéréoscopie fourni par l'étude optique des mouvements vibratoires.

....

« Cette manière d'envisager la génération de ces sortes de lignes a l'avantage de ramener à un même type toutes les figures qui correspondent à un même rapport entre les nombres de vibrations fournis dans le même temps par les deux mouvements rectangulaires. Les figures du même type ne sont que les diverses perspectives d'une même courbe génératrice aperçues par une personne qui tournerait autour du cylindre en maintenant son œil dans le plan de la circonférence moyenne à une distance assez grande pour rendre cette perspective sensiblement orthogonale. L'angle dont l'œil se déplace autour du cylindre est précisément égal à la quantité dont croît la différence de phase entre les deux mouvements vibratoires, cette différence étant évaluée par rapport à la durée de la vibration horizontale. Deux de ces figures, prises en perspective suivant des directions inclinées d'un angle de 10 à 12 degrés, fournissent par leur vision simultanée dans le stéréoscope l'apparence de la courbe génératrice.

» Il résulte du mode de génération de ces figures qu'on peut, sans rien changer à la forme de la figure plane que l'on considère, supposer la courbe génératrice tracée sur un cylindre à axe vertical ou sur un cylindre à axe horizontal. Les deux courbes génératrices ainsi obtenues ont une seule et même projection, quoiqu'elles soient tout à fait distinctes.

» On en obtient la vue stéréoscopique de la manière suivante . on trace d'abord la figure qui correspond à une différence initiale de phase égale à o ; cette figure est symétrique par rapport à deux axes rectangulaires. On trace ensuite la figure qui correspond à une différence de phase égale à $\frac{1}{32}$ dans le sens horizontal ; cette figure est symétrique par rapport à un axe horizontal seulement. Ces deux figures juxtaposées dans le stéréoscope donnent l'apparence de la première courbe génératrice. Si nous les tournons toutes deux de 90 degrés autour de leur centre, nous avons l'apparence de la deuxième courbe génératrice dont l'axe est venu se placer dans la verticale.

» Les points de croisement des deux figures planes fournissent dans la courbe stéréoscopique, les uns des intersections réelles, les autres des croisements en perspective. Quand on passe de la première courbe génératrice à la deuxième, toute intersection réelle devient un croisement en perspective et *vice versâ*. Quand on retourne à 180 degrés la première figure, ou quand on la fait passer de gauche à droite sans la retourner, la courbe stéréoscopique change d'aspect, tout en conservant la même forme ; les parties qui étaient antérieures deviennent postérieures, et réciproquement. C'est un effet analogue à celui qu'on obtient quand dans une épreuve stéréoscopique on change l'effet de creux en effet de relief. Seulement il s'obtient dans le cas actuel par deux combinaisons différentes.

» Les angles stéréoscopiques ne sont pas les mêmes pour les deux courbes génératrices, parce que tous les effets se produisent avec deux figures seulement. Néanmoins l'effet stéréoscopique se produit aussi nettement dans les deux cas. Seulement l'un des genres de courbe présente moins de relief que l'autre et semble tracé sur un cylindre à base elliptique.

» En résumé, on peut combiner ces figures de huit manières différentes, et obtenir ainsi quatre apparences sté-

réoscopiques se rattachant à deux genres de courbe tout à fait distincts. »

Nous prendrons pour exemple la figure correspondant à la quinte. Nous supposerons l'axe du cylindre vertical, et la courbe génératrice produite par le mouvement d'un point qui fait deux oscillations de part et d'autre de la circonférence moyenne, tandis qu'il fait trois tours autour du cylindre; l'apparence de la courbe à trois dimensions s'obtiendra avec les deux figures conjuguées telles qu'elles sont dans la *fig.* 17.

Si au contraire nous admettons le deuxième mode de génération dans lequel le point fait trois oscillations autour de la circonférence moyenne du cylindre, tandis qu'il fait deux tours autour de celui-ci, la *fig.* 18 nous fournira les deux dessins conjugués qui doivent être mis dans le stéréoscope. Le dessin A′ n'est autre chose que le dessin A renversé à 90 degrés, et il en est de même des dessins B′ et B.

Il résulte évidemment du mode de génération de la courbe que la ligne sinueuse atteint m fois la limite supérieure et m fois la limite inférieure de son excursion verticale, tandis qu'elle atteint n fois chacune des limites de son excursion horizontale, m et n étant les deux termes du rapport des nombres de vibrations exécutées dans le même temps par le diapason vertical et le diapason horizontal.

Pour avoir la forme exacte de la courbe dans chaque cas, il faut nécessairement avoir recours au tracé graphique dont nous avons donné plus haut le détail. Néanmoins, comme conséquence géométrique de ce qui précède, nous pouvons démontrer que dans le cas de l'unisson la courbe n'a pas seulement l'apparence d'une ellipse, mais est encore une ellipse véritable.

En effet, dans le cas où la différence de phase est nulle, le point lumineux parti de la position moyenne O, *fig.* 19, s'élève dans le sens vertical de la quantité ON, tandis qu'il

avance dans le sens horizontal de la quantité OM. Les deux mouvements oscillatoires, étant sinon de même amplitude, du moins de même durée, produisent dans le même temps, à partir de l'origine O, des déplacements dont le rapport $\frac{PM}{OM}$ est constant; le point se meut donc suivant la ligne OP: or quand nous reportons toutes les positions du point P sur le cylindre dont le diamètre est AA', *fig.* 15, nous menons pour cela au plan NOM une infinité de perpendiculaires dont l'ensemble forme un plan; la courbe obtenue sur le cylindre est donc une ellipse. Nous avons démontré d'ailleurs que le changement dans la phase ne modifiait en aucune façon la courbe tracée sur le cylindre, cette courbe sera donc toujours une ellipse et aura par cela même pour projection une ellipse. Nous verrons donc suivant les diverses différences de phase les diverses varietés d'ellipse indiquées ci-dessus.

Le cas où la combinaison de deux mouvements vibratoires produit la ligne droite, l'ellipse ou le cercle, est utile à considérer, non-seulement en acoustique, mais aussi en optique. En effet, les diverses couches obtenues ainsi sont précisément les formes diverses qu'affecte la trajectoire d'une molécule d'éther soumise à l'action simultanée de deux mouvements ondulatoires polarisés dans deux plans rectangulaires.

Pour démontrer matériellement les résultats auxquels on arrive, soit par le calcul, soit par de simples considérations géométriques, j'ai imaginé l'appareil suivant, *fig.* 21. A un bâti en bois sont fixés deux ressorts en acier AB et CD, l'un horizontal, l'autre vertical. Le ressort AB est fixé par son extrémité A, le ressort CD par son extrémité C; ces deux ressorts sont dans deux plans verticaux très-voisins et portent chacun à leur extrémité libre une lentille; les deux lentilles sont d'égal foyer. Dans l'angle formé par les parties B et D des deux res-

sorts est un axe horizontal GI, *fig.* 22. Cet axe porte deux excentriques E et E′, fixés chacun à un manchon cylindrique qui peut tourner autour de l'axe; l'un de ces excentriques est fixé à demeure sur l'axe, au moyen d'une vis noyée dans le manchon correspondant; l'autre peut être calé dans diverses positions par rapport au premier, et arrêté à l'aide d'une vis de pression V. Sur chacun des excentriques s'appuie une pièce en bronze H H′, *fig.* 21, fixée à l'un des ressorts. L'axe porte une poulie P placée entre les deux excentriques. Une roue R et une corde sans fin permettent de donner à cette poulie, et par suite à l'axe, une vitesse de rotation suffisamment rapide. Durant ce mouvement de rotation, chaque excentrique communique au ressort correspondant un mouvement d'oscillation qui se transmet à la lentille portée par ce ressort.

Les deux lentilles sont disposées de telle sorte, que leurs axes optiques sont sur le prolongement l'un de l'autre, quand elles occupent exactement le point-milieu des lignes qu'elles décrivent dans leur mouvement d'oscillation.

Pour faire fonctionner l'appareil, on place le système devant une ouverture étroite que l'on éclaire vivement à l'aide de la lumière solaire ou de la lumière électrique. Le faisceau de lumière qui émane de cette ouverture est réfracté à travers les deux lentilles. On éloigne ou on rapproche l'appareil jusqu'à ce que le foyer conjugué de l'ouverture vienne se faire de l'autre côté à une distance égale à celle qui sépare l'appareil de l'ouverture elle-même. Si l'on fait alors tourner la roue, l'image se met à osciller dans le sens vertical par l'effet du mouvement vertical de la première lentille, et dans le sens horizontal par l'effet du mouvement horizontal de la seconde. A cause de la disposition de l'appareil et de la faible amplitude des mouvements communiqués aux lentilles, les mouvements rectangulaires de l'image sont sensiblement rectilignes, comme ils satisfont d'ailleurs à la loi d'oscillation du pendule

écarté infiniment peu de sa position d'équilibre, la trajectoire décrite par l'image sera, suivant la différence initiale de phase, une ligne droite, une ellipse ou un cercle. Une division tracée sur l'une des faces de la poulie et une aiguille S', adaptée à l'excentrique mobile E', *fig.* 22, permet de caler cet excentrique dans les positions qui correspondent aux diverses différences de phase.

Quand on a calé l'excentrique dans une position déterminée, on fait tourner la roue lentement d'abord, ce qui permet de suivre le mouvement de l'image, puis on accélère la rotation, et alors, par suite de la persistance, la trajectoire décrite par l'image s'illumine dans toute son étendue. On peut donc, à l'aide de cet appareil, constater non-seulement la forme de la trajectoire, mais aussi le sens dans lequel elle est parcourue.

Quand on veut opérer en projection dans un amphithéâtre, on reprend l'image formée au foyer conjugué des deux lentilles mobiles, et à l'aide d'une lentille de projection on la rejette tout amplifiée sur un écran placé à grande distance.

En général, dans les divers cas que nous avons considérés la trajectoire peut non-seulement changer de forme avec la différence de phase, mais elle peut aussi reprendre la même forme, tout en étant parcourue dans un sens différent par le mobile; c'est pour cela que sur le tableau de la *fig.* 11, *Pl. II*, nous avons représenté à côté de chaque courbe une flèche indiquant le sens dans lequel la courbe est parcourue par le mobile.

Section C. — *Cas où les nombres de vibrations ne sont pas dans un rapport simple.*

I. — Le rapport des nombres de vibrations diffère infiniment peu d'un rapport simple.

Si le rapport des nombres de vibrations diffère infiniment peu d'un rapport simple, du rapport de 2 à 3 par

exemple, pendant que le premier diapason exécute deux vibrations, le second en fait trois, plus ou moins une très-petite fraction de vibration. Le point lumineux, au lieu de revenir à son point de départ, revient à une distance infiniment petite et fournit alors un second tracé infiniment voisin du premier. Si l'image a une certaine largeur, le deuxième tracé se superpose en partie au tracé précédent, et, si la durée de la sensation correspond à un nombre assez grand de vibrations, l'effet aperçu est dû à la vue simultanée d'un certain nombre de courbes, qui, par suite de leur superposition incomplète, produiront dans le trait un élargissement plus ou moins grand. Mais, à mesure que le mouvement continue, la courbe perd en largeur d'un côté, par suite de l'extinction de la sensation, ce qu'elle gagne de l'autre et passe par des transformations successives semblables à celles qui se produiraient si le cylindre qui est censé porter la courbe tournait d'un mouvement continu autour de son axe, dans le sens même où la courbe se transporte. La courbe prend ainsi toutes les formes qui correspondent à toutes les valeurs par lesquelles peut passer la différence initiale de phase.

On peut facilement apprécier de combien le rapport des nombres de vibrations est éloigné du rapport simple le plus voisin, par la rapidité plus ou moins grande avec laquelle cette espèce de rotation s'accomplit.

Un calcul très-simple nous permet d'y arriver immédiatement.

Soient en effet :

τ la durée d'une vibration double du diapason vertical;
τ' la durée d'une vibration double du diapason horizontal.

Supposons que pendant un certain temps t, le diapason vertical exécute Am vibrations doubles; le diapason hori-

zontal exécute $An + \alpha$ vibrations doubles, α étant tr petit.

On a

$$\tau = \frac{t}{Am},$$

$$\tau' = \frac{t}{An + \alpha}.$$

Pendant le temps $m\tau$, le diapason 1 fait m oscillations complètes et verticales.

L'image a en outre tourné pendant le même temps autour du cylindre d'une quantité facile à évaluer en tours et fractions de tour.

En effet, elle tourne d'un tour dans le temps

$$\tau' = \frac{t}{An + \alpha},$$

elle tournera donc dans le temps $m\tau$ de

$$\frac{m\tau}{\tau'} = m \cdot \frac{An + a}{Am} = n + \frac{\alpha}{A}.$$

Par suite le tracé qu'elle parcourra pendant un nouvel intervalle $m\tau$ sera en avance sur le précédent d'une fraction de tour égale à $\frac{\alpha}{A}$.

Supposons maintenant que nous partions du moment où la figure se simplifie par la superposition de la partie antérieure et de la partie postérieure du dessin tracé sur le cylindre; pour que cette superposition ait lieu une seconde fois, il suffit que la figure tourne de la moitié de la fraction de tour comprise entre deux sommets successifs, c'est-à-dire de $\frac{1}{2m}$ de tour. Or la figure tourne de $\frac{\alpha}{A}$ dans le temps $m\tau$, elle tournera donc de $\frac{1}{2m}$ dans le temps $\frac{m\tau A}{2\alpha m} = \frac{A\tau}{2\alpha}$. Or pendant ce temps le premier diapason

fait :

$$\frac{A}{2\alpha} \text{ vibrations doubles,}$$

et le second

$$\frac{A}{2\alpha} \times \frac{An + \alpha}{Am} = \frac{A}{2\alpha} \times \frac{n}{m} + \frac{1}{2m},$$

c'est-à-dire le nombre qui correspondait au rapport simple indiqué par la figure, plus $\frac{1}{m}$ de vibration simple.

Ainsi, par exemple, si le premier diapason fait 500^{vs} par seconde et que le second soit à la quinte en dessus du premier, si d'ailleurs cette quinte est un peu forte et si l'intervalle entre deux coïncidences de la figure dure 25 secondes, on en conclura que pendant ces 25 secondes

Le premier fait. 12500^{v}.

Et le second... $12500 \times \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 18750 + \frac{1}{2}$.

III. — *Phénomènes particuliers qui se présentent quand les nombres de vibrations sont peu éloignés d'un rapport simple.*

Nous avons supposé dans le cas précédent les nombres de vibrations assez voisins d'un rapport simple, pour que le point lumineux, après avoir parcouru la courbe dans laquelle il se mouvrait constamment, si le rapport simple n'était pas altéré, revienne à une distance inappréciable de son point de départ. Si cette condition n'est plus sensiblement remplie, alors le point, après la période qui correspond à *m* vibrations doubles du premier diapason et *n* plus une fraction du second, trace à côté de la première courbe une seconde courbe *voisine et distincte de la précédente,* puis, à côté de cette dernière, une troisième, etc. Le nombre de ces courbes qui reste visible simultanément dépend de la durée de la sensation, et peut même en fournir une mesure approchée. En effet, si, par exemple, dans la figure

qui correspond au rapport $\frac{m}{n}$ le trait est triplé, cela indique que la durée de la sensation est égale environ au triple du temps pendant lequel le premier diapason fait m vibrations doubles, et le second n.

Ainsi, avec deux diapasons à l'octave, dont le plus grave fait environ 120 vibrations simples par seconde, le trait est triple pour certaines vues, quadruple pour d'autres; la durée de la sensation est donc égale à trois ou quatre fois le temps que le point met à accomplir une vibration double, c'est-à-dire à $\frac{3}{60}$ ou $\frac{4}{60}$ de seconde; cette durée est donc comprise entre $\frac{1}{20}$ et $\frac{1}{15}$ de seconde.

Ce résultat a sa vérification dans un autre phénomène, quand nous employons ce même diapason de 120 vibrations pour obtenir la figure qui correspond à l'intervalle de tierce majeure $\left(\frac{5}{4}\right)$. Cette figure, au lieu de nous présenter un trait continu et fixe, paraît animé d'une sorte de trémulation, comme si des ondes obscures couraient très-rapidement le long du trait entrelacé qui la constitue. En effet, dans ce cas, le point lumineux mobile doit employer pour parcourir la courbe tout entière $\frac{4}{60}$ ou $\frac{1}{15}$ de seconde, et cette durée étant supérieure à la durée de la sensation, le trait doit s'éteindre avant que ses deux extrémités se rejoignent. Il y a donc dans le trait une solution de continuité qui fait le tour de la figure en $\frac{1}{15}$ de seconde, et amène l'apparence de tremblement dont nous venons de parler.

Nous ferons observer en passant que la durée de la sensation est notablement modifiée par l'éclat relatif de la figure et du fond plus ou moins obscur sur lequel elle se détache.

III. — *Cas où le rapport des nombres de vibrations est quelconque.*

Dans ce cas, la figure que parcourt le point lumineux est très-compliquée, mais on n'en voit généralement qu'une partie à la fois, et comme cette partie change à chaque instant, la figure est le siége de transformations continuelles. Néanmoins, toutes les fois que l'on approche d'un rapport simple, on voit apparaître dans le dessin strié que la figure représente l'indication mobile de la figure stable qui correspond à ce rapport. A mesure que l'accord se perfectionne, les stries se serrent, la figure prend son apparence caractéristique, en même temps que son mouvement de révolution se ralentit, et enfin elle devient immobile dès que l'accord est atteint rigoureusement.

CHAPITRE III.

SECTION PREMIÈRE. — *Généralisation de la méthode.*

La méthode optique dont nous nous sommes servi d'abord pour étudier le mouvement des diapasons peut être généralisée et appliquée à l'étude de toute espèce de mouvements vibratoires. Il suffit en effet de composer rectangulairement le mouvement du corps que l'on veut étudier avec celui d'un autre corps qui serve de type.

La première condition à remplir est de ne pas altérer le mouvement vibratoire du corps que l'on étudie en le surchargeant d'un miroir ou de tout autre appareil optique. Nous y sommes parvenu par l'emploi d'un appareil auquel nous avons donné le nom de *comparateur* des mouvements vibratoires.

Cet appareil, dont la disposition peut varier suivant les applications qu'on en veut faire, se compose essentiellement d'un microscope dont l'oculaire et l'objectif sont indépendants, quoique placés à la distance convenable pour

produire leur effet habituel. L'oculaire est monté sur un support invariable, l'objectif est fixé à l'une des branches d'un diapason dont l'autre branche porte un contre-poids; le plan des deux branches du diapason est perpendiculaire à l'axe optique du microscope, de telle sorte que le diapason ne peut vibrer sans entraîner l'objectif dans son mouvement suivant une direction perpendiculaire à l'axe du microscope. Il résulte de là que tout point placé à une distance convenable de l'objectif pour être vu nettement dans le microscope, fournit au foyer de l'oculaire une image qui oscille rapidement dès que l'on fait vibrer le diapason, et se transforme ainsi en une ligne droite perpendiculaire aux branches du diapason.

Prenons maintenant le corps vibrant que nous voulons étudier, rendons un de ses points beaucoup plus brillant que les autres par un de ces moyens simples qu'il est facile d'imaginer dans chaque cas particulier, et dont l'emploi ne produit pas d'altération sensible dans le corps. Plaçons ce corps vis-à-vis du microscope, de façon que le point en question soit nettement visible, et orientons les deux appareils de telle sorte, que l'oscillation du point se fasse dans un plan parallèle à l'objectif et perpendiculaire à la ligne suivant laquelle vibre l'objectif; et alors l'image du point aperçue à travers le microscope sera animée à la fois de deux mouvements oscillatoires perpendiculaires entre eux. La composition de ces deux mouvements fournira l'une des courbes lumineuses étudiées ci-dessus, et permettra de se rendre exactement compte du mouvement dont le corps est animé.

Le diapason du comparateur pouvant être accordé à un ton quelconque, on pourra par exemple l'accorder à l'aide de l'œil sur un étalon donné; il suffira pour cela de marquer un point sur le bout d'une des branches à l'aide d'une pointe fine. Ce point, au moyen d'un éclairage convenable, apparaîtra dans le champ du microscope comme

un point brillant. On pourra ensuite substituer au diapason étalon le corps que l'on veut étudier, et reconnaître s'il donne exactement le même nombre de vibrations. C'est de cette manière que l'on arrivera, sans le secours de l'oreille, à régler autant de diapasons que l'on voudra sur un étalon donné, ou bien à vérifier les différences qui peuvent exister si les diapasons ont été étalonnés par une autre méthode. On peut aussi par le même moyen accorder des diapasons à la tierce, à la quinte, à l'octave, etc., d'un étalon donné.

Remarquons en passant que l'on peut arriver à une grande précision en établissant entre l'étalon et le comparateur une faible différence, que l'on appréciera par les oscillations de la courbe : il faudra, pour que les autres diapasons soient conformes à l'étalon primitif, qu'ils reproduisent dans le même temps exactement le même nombre d'oscillations de la courbe.

La *fig*. 20 représente l'appareil.

O oculaire ;

a objectif ;

M diapason du comparateur ;

D diapason que l'on étudie.

Notre méthode permet également d'étudier les mouvements des fluides. Il suffit à cet effet de coller sur une membrane un petit miroir d'un poids très-faible ; dès que la membrane vibre, le miroir oscille et communique son mouvement à un rayon lumineux que l'on fait réfléchir sur sa surface. Nous avons pu ainsi, dans l'amphithéâtre de la Sorbonne, rendre visible par projection l'oscillation d'une membrane ébranlée à l'aide d'un cornet à piston placé à plusieurs mètres de distance.

Section deuxième. — *Applications diverses.*

Nous allons signaler dans cette deuxième section les applications diverses que notre procédé d'étude nous a paru

susceptible de recevoir. Nous n'avons pas pu donner encore à chacune de ces applications tout le développement dont elle est susceptible. Nous croyons néanmoins devoir faire connaître quelques résultats curieux obtenus dans le courant de nos recherches, et qu'il nous a paru utile de signaler dès à présent.

1. *Etude des battements.*

La plus grande difficulté qui se présente dans l'étude des battements est de distinguer les effets dus à l'interférence des ondes envoyées dans l'espace par les deux corps vibrants, des effets dus à la réaction mutuelle que ces corps peuvent exercer l'un sur l'autre par suite de la communication du mouvement qui s'établit entre eux, soit par l'air, soit par les supports.

Notre méthode permettant d'étudier le phénomène tout à la fois avec l'oreille qui perçoit le battement, et avec l'œil qui apprécie le mouvement vibratoire des deux corps, pourra servir à démêler la part réelle de chacune de ces influences. Nous pouvons le dire dès à présent, la part faite par Savart à la réaction mutuelle des deux corps est beaucoup trop grande. Ainsi deux diapasons montés sur le même support ne réagissent pas sensiblement l'un sur l'autre dès qu'ils sont assez écartés de l'unisson pour produire des battements bien distincts.

2. *Etude des phénomènes de réaction qui se produisent entre des corps vibrants placés sur le même support.*

Deux diapasons à l'unisson, placés sur le même support, réagissent l'un sur l'autre de façon à prendre des mouvements vibratoires qui présentent toujours la même différence de phase. Si une cause quelconque vient à détruire cette différence, elle se rétablit progressivement par le seul fait de la réaction. Voici comment nous avons pu constater le fait précédent : nous avons monté sur le même support

deux diapasons rectangulaires armés de miroirs ; ces diapasons étaient à l'unisson ; ils étaient disposés, comme nous l'avons indiqué plus haut, de façon que l'on pût voir nettement la figure produite par la composition de leurs mouvements vibratoires.

Nous avons attaqué l'un des deux, le diapason horizontal par exemple, avec l'archet, et, au lieu de voir dans la lunette le point lumineux se transformer en une ligne horizontale, nous avons vu se dessiner une ellipse, ce qui indiquait que le diapason vertical vibrait immédiatement par communication. Cette ellipse se présentait toujours avec la même apparence, indiquant par là que la différence de phase était toujours la même. Nous avons ensuite attaqué le diapason vertical, le diapason horizontal étant préalablement ébranlé, et l'ellipse a changé d'inclinaison et de dimension comme cela devait avoir lieu par suite du changement apporté dans l'amplitude des vibrations du diapason vertical, mais elle n'a jamais éprouvé le renversement indiquant d'une façon certaine un changement de phase ; j'ai pu ainsi entretenir le mouvement des diapasons par des coups d'archet appliqués successivement à l'un et à l'autre diapason sans changer l'orientation de l'ellipse, de façon à faire passer son grand axe d'un côté à l'autre de la verticale ou de l'horizontale.

Cet effet s'est produit invariablement toutes les fois que j'ai employé l'archet convenablement, c'est-à dire de façon à entretenir le mouvement sans l'éteindre préalablement ; mais si j'employais à dessein l'archet d'une façon maladroite, c'est-à-dire si j'arrêtais le mouvement du diapason par le contact de l'archet, pour le rétablir immédiatement, alors la différence de phase était la plupart du temps modifiée ; l'ellipse n'était plus orientée de la même manière ; mais dès que l'archet était enlevé, on la voyait se déplacer graduellement et reprendre l'orientation qui correspondait à la différence normale de phase. Ainsi ces expériences établissent non-seulement le principe que nous avons posé en

commençant, mais encore le fait suivant relatif à l'action de l'archet. L'archet employé convenablement entretient le mouvement vibratoire sans modifier sa phase. Nous faisons, bien entendu, toutes réserves relativement aux circonstances exceptionnelles dans lesquelles, d'après M. Duhamel, l'archet abaisse le son.

3. *Vérification du défaut d'isochronisme des mouvements vibratoires, lorsque l'amplitude varie entre des limites trop étendues.*

Lorsqu'un diapason est fortement ébranlé, ses vibrations sont plus lentes. Il ne faut pas confondre cet abaissement, qui est inappréciable à l'oreille, avec l'abaissement apparent que subit le ton d'un diapason monté sur une caisse sonore. Il y a dans ce dernier cas une illusion due à l'intensité trop grande du son, illusion qui cesse dès que l'on affaiblit suffisamment l'intensité du son par un éloignement convenable. L'abaissement dont nous voulons parler est égal à une très-petite fraction de vibration en une seconde. Nous le constatons de la manière suivante.

Nous accordons deux diapasons à un intervalle simple quelconque, par exemple à l'intervalle de quinte. Nous tenons le diapason le plus aigu un peu trop haut; la figure lumineuse que fournissent nos diapasons combinés à angle droit oscille lentement. La rapidité de l'oscillation varie selon que nous ébranlons plus fortement le diapason grave ou le diapason aigu. Si c'est le diapason aigu qui vibre le plus fortement, le mouvement se ralentit, dans le cas contraire il s'accélère. On doit donc conclure de là que les vibrations de chaque diapason sont plus rapides quand l'amplitude diminue.

Les différents diapasons doivent suivant leur forme se rapprocher plus ou moins de l'isochronisme, toutes choses égales d'ailleurs. Y a-t-il à cet égard une forme qui corresponde à un minimum d'erreur? Y a-t-il même une forme

qui réalise l'isochronisme comme il est réalisé dans le pendule cycloïdal ? Ce sont là des questions que j'ai dû me poser, mais que le temps ne m'a pas encore permis de résoudre.

4. *Mesure du nombre absolu de vibrations qui correspond à un son donné.*

Notre méthode optique ne permet pas seulement de comparer les rapports numériques des sons, elle permet aussi de déterminer le nombre absolu de vibrations qui correspond à un son donné, et cela sans le secours de l'oreille.

Sauveur a donné une méthode ingénieuse pour déterminer un son fixe. Cette méthode consiste à accorder deux tuyaux graves à un intervalle musical assez petit pour qu'ils produisent des battements. La connaissance de l'intervalle musical donne le rapport numérique des nombres de vibrations, l'évaluation du nombre de battements produits dans un temps donné fournit la différence des nombres de vibrations produits dans l'unité de temps. On a donc tout ce qu'il faut pour calculer le nombre exact de vibrations exécutées par chaque tuyau dans l'unité de temps. Cette méthode, fondée sur des données dont l'évaluation précise est impossible, ne peut pas fournir de résultats exacts.

Scheibler a imaginé une méthode analogue quant à son principe, et qui consiste à régler cinquante-six diapasons de façon à remplir un intervalle d'octave. Ces diapasons doivent en outre présenter du premier au second, du second au troisième, etc., une différence constante de huit vibrations simples par seconde, et produire par conséquent quatre battements. Si ces conditions sont remplies, le premier diapason doit faire exactement 440 vibrations simples par seconde, et le dernier 880. Cette méthode présente dans la pratique de très-grandes difficultés, surtout à cause de la longueur rebutante du travail d'ajustement qu'elle entraîne avec elle.

Celle que nous proposons tient à la fois des deux méthodes, mais elle a sur celle de Sauveur l'avantage de l'exactitude, et sur celle de Scheibler l'avantage de la simplicité.

A cet effet je prends trois diapasons A, B, C, armés de miroirs : le diapason C fait environ 128 vibrations simples par seconde, le diapason A est accordé à la tierce mineure $\frac{5}{6}$ en dessous du diapason C, le diapason B est accordé à un intervalle plus faible, l'intervalle $\frac{6}{7}$; on a tenu chacun des diapasons A et B un peu bas.

Je dispose les trois diapasons sur une table. Chacun des supports ne touche la table qu'en trois points, et en ces points mêmes on a placé plusieurs épaisseurs de papier mou pour empêcher la communication des vibrations et les réactions qui pourraient en être la conséquence.

Les diapasons A et B sont verticaux, le diapason C est seul horizontal. Un pinceau de lumière, parti d'une lampe revêtue d'une cheminée opaque et percée seulement d'un petit trou, tombe sur le miroir du diapason A, de là sur celui du diapason B, de là sur le miroir du diapason C, et enfin dans la lunette qui sert à observer les phénomènes.

On fait d'abord vibrer A et C, on observe alors la figure qui correspond au rapport $\frac{5}{6}$. Cette figure n'étant pas absolument immobile, on compte le nombre n de coïncidences produit dans un certain temps t.

On fait ensuite la même observation sur les diapasons B et C; on voit alors la figure qui correspond à $\frac{6}{7}$, et l'on compte le nombre n' de coïncidences produites par la révolution de la figure dans le temps t'.

Enfin on fait vibrer à la fois A et B, d'après les nombres adoptés; ces deux diapasons font des nombres de vibrations assez voisins pour produire le phénomène des battements : on peut donc compter le nombre N de battements produits dans un certain temps T.

Soit maintenant x le nombre inconnu de vibrations simples produites par le diapason C dans une seconde.

Le diapason A fait dans une seconde... $x \times \frac{5}{6} - \frac{n}{t} \times \frac{1}{6}$.

Le diapason B.................... $x \times \frac{6}{7} - \frac{n'}{t'} \times \frac{1}{7}$.

Donc

$$\left(x \times \frac{6}{7} - \frac{n'}{7t'}\right) - \left(x \times \frac{5}{6} - \frac{n}{6t}\right) = \frac{2N}{T},$$

d'où

$$x = 42.\left[\frac{2N}{T} - \frac{n}{6t} + \frac{n'}{7t'}\right].$$

Pour donner une idée des résultats que cette méthode peut fournir, je citerai ici trois observations faites sur l'invitation de la Commission de l'Académie des Sciences chargée de l'examen de ce travail.

L'observation du temps se faisait à l'aide d'un compteur à pointage que l'on avait soin de vérifier dans l'intervalle des observations sur un chronomètre.

Première expérience.

Comparaison du compteur au chronomètre.

Le compteur avance de 0″,6 en 3′ ou de 0″,2 en 1′.

Comparaison entre A et C. (Rapport environ $\frac{5}{6}$. A trop bas.)

12 coïncidences en { 41″,4 / 43″,4

Moyenne... 12 coïncidences en 42″,4.

Comparaison entre B et C. (Rapport approché $\frac{6}{7}$. B trop bas.)

30 coïncidences en { 64″ / 63″,2

Moyenne.. 30 coïncidences en 63″,6.

Comparaison de A avec B.

180 battements complets en $\left\{ \begin{array}{l} 1' - 59'',2 \\ 1' - 59'',4 \end{array} \right.$

Moyenne... 180 battements en 1′ — 59″,3.

Vérification du compteur. Avance nulle en 3′.

Deuxième expérience.

Comparaison du compteur au chronomètre.
Le compteur avance de 0″,4 en 2′ ou de 0″,2 en 1′.

A et C donnent 12 coïncidences en :

	44″,8
	45″,2
	44″,6
Moyenne...	44″,86

B et C donnent 30 coïncidences en :

	64″
	64″
	63″,4
Moyenne...	63″,8

Vérification du compteur. Avance de 0″,4 par minute.

A et B donnent 180 battements en :

1′ — 59″,2
1′ — 59″,2
1′ — 59″,2

Vérification du compteur.

Le compteur avance de 1″ en 3′, soit 0″,333 par 1′.

Troisième expérience.

Vérification du compteur. Le compteur avance de 1″,4 en
soit 0″,46 en 1′.

A et C donnent 12 coïncidences en :

$$\begin{array}{r} 35'',2 \\ 36'',2 \\ 35'',6 \\ \hline \text{Moyenne...}\quad 35'',66 \end{array}$$

Vérification du compteur. Avance de 1″ en 3′ ou 0″,33 en 1′.

B et C donnent 30 coïncidences en :

$$\begin{array}{r} 60'',8 \\ 61'',4 \\ 61'',0 \\ \hline \text{Moyenne...}\quad 61'',06 \end{array}$$

Vérification du compteur. Le compteur avance de 0″,6 en 3′, soit de 0″,2 en 1′.

A et B donnent 180 battements en :

$$\begin{array}{r} 1' - 59'',0 \\ 1' - 59'',2 \\ \hline \text{Moyenne...}\quad 1' - 59'',1 \end{array}$$

Vérification du compteur. Le compteur avance de 0″,6 en 3′, soit 0″,2 en 1′.

Les résultats de ces trois expériences se résument dans le tableau suivant :

	n	t	n'	t'	N	T	AVANCE moyenne du compteur.	COEFFICIENT de correction pour le temps.	VALEUR de x.
1re expérience.	12	42″,4	30	63″,6	180	1′ 59″,3	0″,1 en 1′	$\frac{601}{600}$	127,80
2e expérience.	12	44,86	30	63,8	180	1′ 59″,2	0″,311 en 1′	$\frac{60311}{60000}$	128,45
3e expérience.	12	35,66	30	61,06	180	1′ 59″,1	0″,42 en 1′	$\frac{6041}{6000}$	128,07
								Moyenne....	128,08

Pour confirmer le résultat obtenu par cette méthode, j'ai, à l'aide du comparateur optique, comparé le diapason C avec un étalon ut_3 dont j'avais moi-même déterminé le nombre de vérification à l'aide de la sirène; j'ai reconnu que le diapason C était un peu plus haut que la double octave grave du diapason ut_3, et qu'il fournissait au comparateur préalablement accordé au diapason ut_3 19 coïncidences en 76 secondes; d'après cela le diapason ut_3 devra faire par seconde

$$128,08 \times 4 - \frac{19^v}{76} = 512,07.$$

La moyenne de cinq déterminations faites avec la sirène avait donné précédemment pour le diapason ut_3 512,77, ce qui fait une différence d'environ $\frac{1}{700}$.

L'exactitude de ce genre de déterminations est entravée un peu par le défaut d'isochronisme des diapasons. Si j'avais pu opérer avec des appareils ayant assez de masse pour que leur son durât longtemps en conservant sensiblement la même amplitude, je serais arrivé à des déterminations plus précises.

C'est surtout pour les deux diapasons destinés à déterminer le battement que la prolongation des vibrations est utile; en effet, toute erreur faite sur ce nombre est multipliée par un coefficient élevé quand on passe par le calcul au nombre de vibrations du diapason fondamental.

Je suis parvenu à prolonger indéfiniment ces vibrations au moyen de l'ingénieux interrupteur à mercure imaginé récemment par M. Léon Foucault.

A cet effet le diapason à mettre en vibration est armé de deux morceaux de fer doux; il est placé entre deux électro-aimants compris dans le même circuit. Le courant d'une pile passe à la fois dans ces électro-aimants, et dans l'interrupteur à mercure dont la lame oscille sous l'influence du courant. En faisant varier peu à peu la réaction de la lame par un changement de longueur ou une surcharge, on

l'amène à vibrer à l'unisson du diapason, ou à l'octave ou même à la double octave grave. Si c'est cette dernière condition qui est remplie, les électro-aimants du diapason impriment aux branches des secousses périodiques dont le rhythme concorde avec celui du diapason; toutes les quatre vibrations, le mouvement du diapason est aidé par la secousse que l'attraction des électro-aimants lui communique, et il se met à vibrer comme sous l'influence d'une sorte d'archet électrique dont l'action lui restitue périodiquement la force vive perdue par la communication de son mouvement vibratoire aux corps ambiants.

Pour me rendre compte de la relation qui existe entre le mouvement de l'interrupteur et celui du diapason, j'ai placé sur l'interrupteur une petite lame métallique percée d'un trou que j'illumine à l'aide d'une lampe.

On regarde à l'aide de la lunette l'image de ce trou dans un petit miroir fixé sur l'extrémité du diapason, on aperçoit ainsi une figure dont la fixité est complète si les deux mouvements se font synchroniquement. Il est à remarquer que le diapason réagit par suite de l'induction des bobines des électro-aimants sur l'interrupteur, de façon à forcer celui-ci non-seulement à se mettre au ton du diapason, mais même à prendre relativement au mouvement du diapason la différence de phase la plus favorable à la conservation des deux mouvements. Bien entendu que cet effet ne se produit que quand l'accord entre les deux appareils est presque irréprochable. On peut du reste, en suivant dans la lunette les transformations de la figure, modifier les actions du ressort jusqu'à ce que l'on obtienne à la fois le maximum d'effet et la plus grande fixité possible.

La disposition générale de l'appareil est représentée par la *fig.* 24.

D diapason à mettre en vibration ;

EE′ électro-aimants qui agissent sur les petits contacts de fer doux fixés aux deux bouts du diapason ;

A électro-aimant de l'interrupteur ;

NQ lame de l'interrupteur ;

I vase renfermant du mercure dans lequel plonge périodiquement une pointe de platine fixée à la lame (ce mercure est recouvert d'une couche d'alcool) ;

H vis de rappel de l'électro-aimant A ;

R vis de rappel du vase I ;

M miroir fixé au bout de l'une des branches du diapason ;

L lunette destinée à observer dans le miroir M l'image réfléchie du trou pratiqué dans la plaque V qui sert de viseur ;

(On a pas figuré la lampe qui sert à éclairer la plaque V.)

PP éléments de pile dont le nombre varie avec la force du diapason, les dimensions de l'interrupteur et la disposition de l'électro-aimant.

5. *Etude des vibrations des cordes.*

Nous avons essayé d'appliquer notre méthode à l'étude des vibrations des cordes, et nous y sommes parvenu de la manière suivante : La corde était noircie au noir de fumée dans la région que l'on voulait étudier, puis on détachait à l'aide d'une pointe une parcelle de noir, de façon à mettre le métal à nu en un point. Ce point était rendu brillant au moyen d'un éclairage convenable. La corde était tendue horizontalement sur un sonomètre de 2 à 3 mètres de long, et on pouvait la faire vibrer soit en la pinçant, soit en l'attaquant à l'aide d'un marteau. Le point lumineux oscillait donc verticalement ; on le regardait à l'aide d'une lunette à court foyer dont l'oculaire était immobile, et l'objectif fixé à l'une des branches d'un diapason vertical. L'objectif oscillait donc horizontalement, et l'image du point lumineux décrivait dans le champ du microscope la courbe résultant de la composition des deux mouvements.

On pinçait la corde de façon à lui faire rendre le son

fondamental seulement, et l'on arrivait ainsi à l'accorder sur le diapason soit en la tendant progressivement, soit en modifiant le son du diapason à l'aide de deux curseurs dont il était muni.

Le son fondamental de la corde étant accordé sur le diapason, on apercevait dans le champ du microscope l'ellipse immobile. Si l'on venait alors à attaquer la corde avec le marteau ou à la pincer au hasard, on constatait que l'ellipse était déformée par l'introduction d'un certain nombre de dentelures correspondant à l'un des harmoniques qui accompagnaient le son fondamental. On pouvait ainsi en changeant le point où l'on examinait la corde, apercevoir l'indication de tel ou tel harmonique. Si cet harmonique était d'accord avec le son fondamental, la courbe restait immobile; s'il était en désaccord, les dentelures tournaient plus ou moins rapidement autour de l'ellipse. Si le son harmonique était d'accord avec le son du diapason pris pour son fondamental, il pouvait arriver alors que le son fondamental de la corde elle-même ne fût pas à l'unisson de celui du diapason. On voyait alors la corde osciller sans que les sinuosités eussent aucun mouvement de rotation, tandis que dans le cas où le diapason n'était d'accord ni avec le son fondamental ni avec l'harmonique, il y avait alors à la fois rotation des sinuosités et oscillation de la courbe.

Ce défaut d'accord entre l'harmonique et le son fondamental fournit un moyen très-sensible de reconnaître les défauts d'homogénéité d'une corde. En effet, ce défaut d'homogénéité ne peut pas avoir la même influence sur le son fondamental et sur les harmoniques; il doit donc amener un désaccord, ou tout au moins modifier le désaccord qui existait primitivement. Ce résultat peut être mis en évidence de la manière suivante : On surcharge légèrement un des points de la corde, ou même on se contente de la recuire dans un de ses points, et immédiatement on reconnaît que les sinuosités indicatrices de la présence d'un har-

monique ne peuvent plus rester fixes même quand on a préalablement accordé le son fondamental de la corde sur le diapason.

L'emploi du noir de fumée présente quelques difficultés dans certains cas, et on peut même craindre, en l'appliquant au moyen d'une flamme, de modifier l'élasticité de la corde par le recuit.

On peut obtenir le même résultat en éclairant le point de la corde sur lequel est dirigé le comparateur, *fig.* 25, à l'aide d'une lentille cylindrique L. A cet effet on prend pour source de lumière une lampe revêtue d'une cheminée percée d'une fente étroite. Une lentille cylindrique placée à une distance convenable de la lampe concentre la lumière sur une ligne également verticale, on place au foyer le point de la corde que l'on examine. Si on fait vibrer la corde, le point illuminé ne s'éloigne pas sensiblement du foyer, et reste toujours éclairé comme dans l'expérience précédente. On peut alors l'examiner à l'aide du comparateur, et accorder ainsi la corde sans le secours de l'oreille, non-seulement à l'unisson, mais à l'octave, à la tierce, à la quinte, etc., du son du comparateur.

Je n'emploie plus d'autre moyen pour accorder mon sonomètre.

Nous n'insisterons pas davantage sur les applications diverses de la méthode optique décrite dans ce Mémoire. Nous espérons en tirer parti dans les recherches que nous pourrons entreprendre sur divers points de l'acoustique. Nous pensons du reste que son utilité sera généralement reconnue; elle aura sans doute son emploi dans d'autres branches de la physique, notamment en optique, pour mesurer la durée de la sensation visuelle, en électricité pour mesurer la durée de l'étincelle électrique. Mais son plus grand avantage à nos yeux, c'est de fournir aux acousticiens un moyen de contrôler, toutes les fois qu'ils le jugent nécessaire, les résultats obtenus avec le secours de l'oreille.

Ainsi c'est peut-être le moyen le plus sûr de terminer expérimentalement la discussion interminable des physiciens et des musiciens au sujet du dièze et du bémol, et des intervalles de la gamme. Avec des appareils dont les mouvements vibratoires seraient mesurés optiquement, on pourrait produire des sons dont l'appréciation serait confiée à des oreilles musicales, et lorsque les musiciens auraient choisi pour les notes de la gamme les sons qui leur paraîtraient les plus convenables, l'étude optique de ces sons établirait d'une façon incontestable leurs rapports numériques. On ferait ainsi la part naturelle des deux organes : à l'oreille le soin d'apprécier la justesse des sons, à l'œil le soin de compter exactement le nombre de leurs vibrations.

CHAPITRE IV.

Calcul de l'équation générale des courbes obtenues dans la composition des mouvements vibratoires rectangulaires.

Pour obtenir l'équation générale de ces courbes, il est d'abord nécessaire d'admettre quelques restrictions relativement à la loi du mouvement vibratoire auquel est assujetti le point que l'on observe.

Soit O le point lumineux dans sa position d'équilibre ; soient X'X, Y'Y, les directions horizontale et verticale suivant lesquelles il oscille ; soient y et x les coordonnées d'un point de la courbe, c'est-à-dire les distances variables qui correspondent aux déplacements simultanés du point lumineux O dans le sens horizontal et dans le sens vertical.

Nous admettrons que chacun des mouvements oscillatoires suive la loi du pendule, et de plus que dans un même temps θ, aussi long qu'il sera nécessaire, les deux mouvements fournissent des nombres entiers n et n' de vibrations doubles.

Soient

τ la durée de l'oscillation horizontale ;

τ' la durée de l'oscillation verticale.

Nous aurons

$$(1) \qquad x = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\tau} + \frac{s}{\tau}\right),$$

$$(2) \qquad y = b \sin 2\pi \frac{t}{\tau'},$$

$\frac{s}{\tau}$ étant la différence de phase, c'est-à-dire la fraction de la durée d'une vibration double du diapason horizontal qui s'écoule entre les instants où les deux diapasons passent par leur forme d'équilibre dans le sens qui communique au point lumineux un déplacement vers la partie positive des axes des coordonnées. Cette différence est positive si le diapason horizontal est en avance sur l'autre, négative dans le cas contraire.

Nous avons de plus

$$n\tau = \theta, \quad n'\tau' = \theta;$$

donc

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t + s),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Telles sont les équations de la courbe entre les trois variables x, y et t.

On pourrait tracer la courbe en donnant à t des valeurs successives, et on aurait ainsi la trajectoire du point lumineux et l'indication précise de la manière dont les diverses parties sont tracées. Mais ce qui nous importe, c'est moins d'avoir la trajectoire que la courbe d'impression, telle que l'œil l'aperçoit. Or cette courbe peut correspondre à des trajectoires tout à fait différentes. Nous laissons donc de côté

la trajectoire elle-même, et nous nous contentons de l'étude de la figure visible.

Nous pouvons, sans résoudre les équations, reconnaître quelques-unes des propriétés de la courbe.

Remarquons d'abord que nous obtiendrons tous les points de la courbe en faisant varier t de o à θ.

Ceci posé, quand n est pair et n' impair, la courbe est symétrique par rapport à l'axe des x.

Nous avons en effet

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

Or, si nous changeons t en $t + \frac{\theta}{2}$, il vient

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

c'est-à-dire que si une certaine valeur de x correspond à une certaine valeur de y, quand n reprendra la même valeur par suite de l'augmentation de t, nous trouverons pour y une valeur égale et contraire : ce qui démontre le principe énoncé.

On démontrerait de même que la courbe est symétrique par rapport à l'axe des y, lorsque n est impair et n' pair.

Quand n et n' sont impairs, le changement de t en $t + \frac{\theta}{2}$ change x en $-x$, y en $-y$; par suite, chaque point de la courbe obtenu par les valeurs de t comprises entre o et $\frac{\theta}{2}$ est reproduit à égale distance et de l'autre côté de l'origine quand on passe de $\frac{\theta}{2}$ à θ et inversement, c'est-à-dire que l'origine est un centre pour la courbe.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de démontrer que certains changements dans la valeur de s reproduisent la courbe primitive ou la symétrique par rapport à l'axe des x ou à l'axe des y

D'abord, toutes les fois que s augmente ou diminue de $\frac{2\theta}{2n}$, $\frac{4\theta}{2n}$, $\frac{6\theta}{2n}$, $\frac{2k\theta}{2n}$, x et y reprennent les mêmes valeurs pour les mêmes valeurs de t, par conséquent la courbe conserve sa forme.

Secondement, si s augmente ou diminue de $\frac{\theta}{2n}$, $\frac{3\theta}{2n}$, $\frac{(2k+1)\theta}{2n}$, l'arc compris sous le signe sinus augmente ou diminue de π, 3π, $(2k+1)\pi$; la valeur du sinus pour une même valeur de t change de signe; il en est de même de x qui prend pour les mêmes valeurs de t des valeurs égales à celles qu'il prenait précédemment, mais de signe contraire. Ainsi dans ce cas la courbe obtenue est la symétrique de la courbe primitive par rapport à l'axe des y.

Troisièmement, si s augmente de $\frac{2k\theta}{2n'}$, les équations deviennent

$$x = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(t+s) + \frac{2nk}{n'}\pi\right],$$

$$y = b \sin\frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

La courbe reprend alors sa forme primitive, seulement elle donne les mêmes valeurs de x et y pour une valeur de t différente et égale à $\mathrm{T}+\Sigma$, Σ étant une certaine constante; en effet, faisons dans nos deux équations $t = \mathrm{T}+\Sigma$, et représentons par x' et y' les valeurs correspondantes de x et de y, il vient

$$x' = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(\mathrm{T}+s) + \frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{2nk\pi}{n'}\right],$$

$$y' = b \sin\left(\frac{2n'\pi\mathrm{T}}{\theta} + \frac{2n'\pi\Sigma}{\theta}\right).$$

Or ces équations doivent pouvoir pour une certaine va-

leur de Σ devenir identiques aux équations primitives

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(T + s),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi T}{\theta}.$$

Il faut pour cela choisir Σ de façon que $x = x'$, $y = y'$, quel que soit t.

Or il suffit pour cela que l'on ait

$$\frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{2nk\pi}{n'} = 2h\pi,$$

h étant un nombre entier, et

$$\frac{2n'\pi\Sigma}{\theta} = 2h'\pi,$$

h' étant un nombre entier, Σ ayant la même valeur dans les deux équations.

Éliminons Σ entre ces deux équations, et il vient

$$n'h - nh' = nk,$$

équation qui peut toujours être satisfaite par des valeurs entières de h et de h', car n et n' sont premiers entre eux et entiers ainsi que k.

Ainsi, quand s augmente de $\frac{2k\theta}{2n'}$, la courbe reprend la même forme.

4°. Quand s augmente de $\frac{(2k+1)\theta}{2n'}$, les équations deviennent

$$x = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(t + s) + \frac{(2k+1)n}{n'}\pi\right],$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Faisons comme ci-dessus $t = T + \Sigma$, il vient

$$x' = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}((T + s) + \frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{(2k+1)n\pi}{n'}\right],$$

$$y' = b \sin\left(\frac{2n'\pi T}{\theta} + \frac{2n'\pi\Sigma}{\theta}\right).$$

Comparons ces équations aux équations primitives

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(\mathrm{T} + s),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi \mathrm{T}}{\theta}.$$

Posons

$$\frac{2n'\pi\Sigma}{\theta} = (2h' - 1)\pi,$$

$$\frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{(2k+1)n\pi}{n'} = 2h\pi.$$

Éliminons Σ entre ces deux équations, nous obtenons l'équation de condition

$$n'h - nh' = nk.$$

Cette équation peut toujours être satisfaite par des valeurs entières de h et de h', par suite nous pouvons toujours trouver une valeur de Σ telle, que

$$x = x', \quad y = -y',$$

quel que soit le temps.

Ainsi, quand s augmente de $\frac{(2k+1)\theta}{2n'}$, la courbe se change en sa symétrique par rapport à l'axe des x.

5°. Considérons maintenant le cas où S croît ou diminue de $\frac{2k\theta}{2nn'}$; les équations deviennent

$$x = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(t + s) + \frac{2k\pi}{n'}\right],$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Faisons, comme ci-dessus, $t = \mathrm{T} + \Sigma$, il vient

$$x' = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(\mathrm{T} + s) + \frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{2k\pi}{n'}\right],$$

$$y' = b \sin\left(\frac{2n'\pi \mathrm{T}}{\theta} + \frac{2n'\pi\Sigma}{\theta}\right).$$

Pour identifier ces équations aux équations primitives, il faut poser

$$2h\pi = \frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{2k\pi}{n'},$$

$$2h'\pi = \frac{2n'\pi\Sigma}{\theta};$$

d'où, en éliminant s entre ces deux équations,

$$n'h - nh' = k,$$

équation qui peut toujours être satisfaite par des valeurs entières de h et de h'; donc on peut toujours trouver une valeur de Σ qui donne $x = x'$, $y = y'$.

6°. Si Σ croît de $\frac{(2k+1)\theta}{2nn'}$, les équations de la courbe deviennent

$$x = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(t+s) + \frac{(2k+1)\pi}{n'}\right],$$

$$y = b \sin\frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Faisons comme ci-dessus $t = \mathrm{T} + \Sigma$, il vient

$$x' = a \sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(\mathrm{T}+s) + \frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{(2k+1)\pi}{n'}\right],$$

$$y' = b \sin\left(\frac{2n'\pi\mathrm{T}}{\theta} + \frac{2n'\pi\Sigma}{\theta}\right).$$

Or nous pouvons poser

$$\frac{2n\pi\Sigma}{\theta} + \frac{(2k+1)\pi}{n'} = 2h\pi,$$

$$\frac{2n'\pi\Sigma}{\theta} = (2h'-1)\pi.$$

Éliminons Σ entre ces deux équations, et il vient

$$(2k+1) = 2n'h - 2nh' + n$$

ou

$$2n'h - 2nh' = 2k + 1 + n.$$

Or cette équation ne peut se résoudre en nombres entiers que si n est impair, dans ce cas $x' = x, y' = y$: c'est-à-dire que la courbe nouvelle est la symétrique de la première par rapport à l'axe des x.

Si nous posions

$$\frac{2n\pi s}{\theta} = \frac{(2k+1)\pi}{n'} = (2h-1)\pi$$

et

$$\frac{2n'\pi s}{\theta} = 2h'\pi,$$

il viendrait

$$(2k+1) = 2n'h - n' - 2nh'$$

ou

$$2n'h - 2nh' = 2k + 1 + n',$$

équation qui ne peut se résoudre en nombres entiers que si n' est impair ; dans ce cas

$$x' = -x \quad \text{et} \quad y' = y.$$

La courbe nouvelle est symétrique de la première par rapport à l'axe des y.

Enfin si n et n' sont impairs tous deux, on peut donner à Σ une valeur telle, que

$$x = x', \quad \text{alors} \quad y = -y',$$

et si l'on donne à s une valeur telle, que

$$x = -x', \quad \text{alors} \quad y = y'.$$

Ainsi, quand s croît de $\frac{(2k+1)\theta}{2nn'}$, la courbe se change en sa symétrique par rapport à l'axe des x si n est impair, en sa symétrique par rapport à l'axe des y si n' est impair ; et si n et n' sont impairs, en sa symétrique soit par rapport à l'axe des x, soit par rapport à l'axe des y.

Du reste les deux courbes ainsi obtenues sont identiques, quoiqu'elles correspondent à des valeurs différentes de Σ.

En effet, dans le premier cas les équations de la courbe sont

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s),$$

$$y = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Changeons t en $t + \frac{\theta}{2}$, et observons que n et n' sont impairs; nous aurons alors

$$x = a \sin \left[\frac{2n\pi}{\theta}(t+s) + n\pi\right] = -a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s),$$

$$y = -b \sin \left(\frac{2n'\pi t}{\theta} + n'\pi\right) = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

équations de la courbe dans le second cas.

7°. Examinons ce qui arrive quand on change, dans l'équation en x, s en $-s$. Pour cela observons que nous pouvons obtenir le tracé de la courbe en donnant à t toutes les valeurs possibles positives ou négatives, seulement nous avons le tracé complet dès que nous avons parcouru un invalle de temps égal à θ.

Ceci posé, considérons les équations

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}$$

et

$$x' = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t-s), \quad y' = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Si nous prenons dans le deuxième groupe la série des valeurs négatives de t, de 0 à $-\theta$, ce sera comme si nous donnions à t toutes les valeurs positives depuis 0 jusqu'à θ dans les équations

$$x' = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(-t-s), \quad y' = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}$$

ou

$$x' = -a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y' = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta};$$

donc

$$x = -x', \quad y = -y',$$

quel que soit t, c'est-à-dire que la courbe nouvelle s'obtient en renversant la courbe primitive d'abord autour de l'axe des y, puis autour de l'axe des x. Ce renversement a les conséquences suivantes :

Si n est impair et n' pair, le deuxième renversement n'a pas d'effet ; la courbe nouvelle est donc la symétrique de la première par rapport à l'axe des y.

Si n est pair et n' impair, le premier renversement ne modifie pas la courbe, et le deuxième renversement nous donne la symétrique de la première courbe par rapport à l'axe des x.

Si n et n' sont impairs, le double renversement autour des deux axes ramène la courbe primitive.

8°. Le changement de t en $-t$ n'a pas d'influence sur la forme de la courbe, car on n'a qu'à donner dans les équations ainsi transformées à t toutes les valeurs négatives comprises entre o et $-\theta$, et on obtiendra les mêmes valeurs pour x et y, qu'en donnant dans les équations primitives à t toutes les valeurs comprises entre o et $+\theta$.

Ainsi, pour résumer la discussion précédente dont nous allons tirer parti dans la mise en équation de nos courbes :

1°. Quand n est pair et n' impair, la courbe est symétrique par rapport à l'axe des x.

2°. Quand n est impair et n' pair, la courbe est symétrique par rapport à l'axe des y.

3°. Quand n et n' sont impairs, la courbe a un centre qui est l'origine des coordonnées et elle revient à sa forme primitive par un double renversement autour des axes des coordonnées ; en second lieu, le renversement de la courbe autour de l'axe des y donne le même résultat que son renversement autour de l'axe des x.

4°. Si S augmente ou diminue de $\frac{2k\theta}{2n}$, ou de $\frac{2k\theta}{2n'}$, ou de $\frac{2k\theta}{2nn'}$, la courbe conserve sa forme.

5°. Si S augmente ou diminue de $\frac{(2k+1)\theta}{2n}$, la courbe est remplacée par sa symétrique par rapport à l'axe des y.

Si S augmente ou diminue de $\frac{(2k+1)\theta}{2n'}$, la courbe est remplacée par sa symétrique par rapport à l'axe des x.

6°. Si S augmente ou diminue de $\frac{(2k+1)\theta}{2nn'}$, il y a trois cas à considérer :

Si n est impair, n' pair, la courbe est remplacée par la symétrique par rapport à l'axe des x.

Si n est pair, n' impair, la courbe est remplacée par la symétrique par rapport à l'axe des y.

Si n et n' sont impairs, la courbe est remplacée par la symétrique par rapport à l'un quelconque des axes.

7°. Si on change s en $-s$, il y a trois cas à considérer :

Si n est impair, n' pair, la courbe est remplacée par la symétrique par rapport à l'axe des y.

Si n est pair, n' impair, la courbe est remplacée par la symétrique par rapport à l'axe des x.

Si n et n' sont impairs, la courbe ne change pas.

8°. Le changement de t en $-t$ dans les deux équations ne change pas la forme de la courbe.

Revenons maintenant à la mise en équation de la courbe.

Posons

$$\frac{2n\pi t}{\theta} = p, \quad \frac{2n'\pi t}{\theta} = q, \quad \frac{2n\pi s}{\theta} = r,$$

nous aurons

$$pn' = qn; \tag{2}$$

donc

$$\cos pn' = \cos qn, \tag{3}$$

ou, en développant,

$$\left\{\begin{aligned} &(\cos p)^{n'} - \frac{n'(n'-1)}{1.2}\sin^2 p(\cos p)^{n'-2} +, \ldots, \\ &= (\cos q)^{n} - \frac{n(n-1)}{1.2}\sin^2 q(\cos q)^{n-2} + \ldots. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Il ne reste plus qu'à substituer dans cette équation les valeurs de $\sin p$, $\cos p$, $\sin q$, $\cos q$, en fonction de x et y.

Or nous avons

$$(5)\quad \begin{cases} \sin q = \dfrac{y}{b}, \\ \cos q = \pm \sqrt{1 - \dfrac{y^2}{b^2}}. \end{cases}$$

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{x}{a} = \sin(p + r) = \sin p \cos r + \cos p \sin r \\ \qquad = \sin p \cos r \pm \sin r \sqrt{1 - \sin^2 p}, \end{cases}$$

d'où l'on tire, en faisant disparaître le radical,

$$- 2 \frac{x}{a} \sin p \cos r + \sin^2 p \cos^2 r - \sin^2 r + \sin^2 r \sin^2 p = 0,$$

d'où

$$\sin^2 p - 2 \frac{x}{a} \cos r \sin p + \frac{x^2}{a^2} - \sin^2 r = 0,$$

d'où

$$(7)\qquad \sin p = \frac{x \cos r \pm \sin r \sqrt{a^2 - x^2}}{a}.$$

On arriverait par un calcul semblable à

$$(8)\qquad \cos p = \frac{x \sin r \mp \cos r \sqrt{a^2 - x^2}}{a}.$$

Nous devons prendre les signes contraires pour le radical dans les valeurs correspondantes du sinus et du cosinus, sans cela ces valeurs ne pourraient satisfaire à l'équation

$$\frac{x}{a} = \sin p \cos r + \cos p \sin r.$$

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de savoir si le double signe du radical n'introduit pas de solutions étrangères; à cet effet, remarquons que nous pouvons poser $p = \alpha - r$, α étant un certain arc convenablement choisi.

Dès lors

$$\sin p = \sin\alpha \cos r - \cos\alpha \sin r = \frac{x}{a}\cos r \pm \sin r\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}},$$

$$\cos p = \cos\alpha \cos r + \sin\alpha \sin r = \mp \cos r\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}} + \frac{x}{a}\sin r.$$

Nous devons donc avoir

$$\sin\alpha = \frac{x}{a}, \quad \cos\alpha = \mp\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}.$$

Appelons α la plus petite valeur qui correspond au signe $+$ du radical, toutes les valeurs qui correspondent au signe $+$ seront de la forme

$$2k\pi + \alpha;$$

toutes celles qui correspondent au signe $-$ seront de la forme

$$(2k+1)\pi - \alpha.$$

Nous aurons donc deux séries de valeurs de p données par les relations suivantes :

La première série. . . . . $p = 2k\pi + \alpha - r$,
La seconde série. . . . . $p' = (2k+1)\pi - \alpha - r$.

Nous aurons donc entre p et p' la relation

$$p + p' = (2h+1)\pi - r,$$

d'où

$$p' = (2h+1)\pi - r - p.$$

L'introduction du double signe dans $\cos q$ nous donne aussi deux séries d'arcs :

La première de la forme. $q = 2k\pi + \beta$,
La seconde. . . . . $q' = (2k+1)\pi - \beta$;

donc

$$q + q' = (2l+1)\pi,$$

l étant entier et quelconque ; d'où

$$q' = (2l+1)\pi - q.$$

L'équation (4) renfermera donc les courbes qui correspondent aux quatre combinaisons suivantes :

$$x = a\sin(p+r), \qquad y = b\sin q,$$
$$x = a\sin[(2h+1)\pi - r - p], \qquad y = b\sin q,$$
$$x = a\sin(p+r), \qquad y = b\sin[(2l+1)\pi - q],$$
$$x = a\sin[(2h+1)\pi - r - p], \qquad y = b\sin[(2l+1)\pi - q],$$

Remplaçons p, q et r par leurs valeurs, il vient :

1°. $x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \qquad y = b\sin\frac{2n'\pi t}{\theta},$

2°. $x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}\left[\frac{(2h+1)\theta}{2n} - s - t\right], \qquad y = b\sin\frac{2n'\pi t}{\theta},$

3°. $x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \qquad y = b\sin\frac{2n'\pi}{\theta}\left[\frac{(2l+1)\theta}{2n'} - \right.$

4°. $x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}\left[\frac{(2h+1)\theta}{2n} - s - t\right], \qquad y = b\sin\frac{2n'\pi}{\theta}\left[\frac{(2l+1)\theta}{2n'} - \right.$

Le deuxième système équivaut à

$$x = -a\sin\left[\frac{2n\pi}{\theta}(t+s) - (2h+1)\pi\right], \quad y = b\sin\frac{2n'\pi t}{\theta},$$

ou à

$$x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = b\sin\frac{2n'\pi t}{\theta},$$

c'est-à-dire qu'il rentre dans le premier.

Le troisième équivaut à

$$x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = -b\sin\left[\frac{2n'\pi}{\theta}t - (2l+1)\pi\right]$$

ou

$$x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = b\sin\frac{2n'\pi}{\theta}t,$$

c'est-à-dire au premier système.

Enfin le dernier, par les mêmes raisons, équivaut au premier; ainsi les doubles signes des radicaux n'introduisent pas de solutions étrangères. Nous pouvons donc substituer

les valeurs de $\sin p$, $\cos p$, $\sin q$, $\cos q$ dans l'équation

$$\cos pn' = \cos qn\,;$$

il vient alors

$$(9)\left\{\begin{array}{l}\left(\dfrac{x\sin r\mp\cos r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^{n'}-\dfrac{n'(n'-1)}{1.2}\times\\ \times\left(\dfrac{x\cos r\pm\sin r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^2\left(\dfrac{x\sin r\mp\cos r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^{n'-2}+\ldots\\ =\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^n-\dfrac{n(n-1)}{1.2}\dfrac{y^2}{b^2}\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-2}+\ldots\end{array}\right.$$

Nous pouvons arriver aussi à une équation en x et y en posant

$$\sin pn' = \sin qn,$$

d'où nous déduirons

$$\frac{n'}{1}(\cos p)^{n'-1}\sin p-\frac{n'(n'-1)(n'-2)}{1.2.3}\cos p^{n'-3}\sin^3 p+\ldots$$
$$=\frac{n}{1}(\cos q)^{n-1}\sin q-\ldots\,;$$

d'où nous tirons, en remplaçant $\sin p$, $\cos p$, $\sin q$, $\cos q$, par leurs valeurs

$$(10)\left\{\begin{array}{l}\dfrac{n'}{1}\left(\dfrac{x\sin r\mp\cos r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^{n'-1}\times\left(\dfrac{x\cos r\pm\sin r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)\\ -\dfrac{n'(n'-1)(n'-2)}{1.2.3}\left(\dfrac{x\sin r\mp\cos r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^{n'-3}\times\\ \times\left(\dfrac{x\cos r\pm\sin r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)^3+\ldots=\dfrac{n}{1}\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-1}\times\\ \times\dfrac{y}{b}-\dfrac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}\left(\dfrac{y}{b}\right)^3\times\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-3}+\ldots\end{array}\right.$$

Chacune de ces équations (9 et 10) ne représente pas seulement une courbe, mais un ensemble de courbes; en effet, les valeurs de p et q qui satisfont à l'équation

$$pn' = qn,$$

satisfont, soit à l'équation

$$\cos(pn') = \cos(qn),$$

soit à l'équation

$$\sin(pn') = \sin(qn).$$

Mais il y a aussi une infinité d'autres valeurs de p et de q qui satisfont à l'une ou à l'autre des deux dernières équations. En effet, de ce que $\cos(pn') = \cos(qn)$, il résulte que

$$pn' = 2k\pi + qn, \quad pn' = 2k\pi - qn.$$

La première de ces équations nous donne

$$p = \frac{2k\pi}{n'} + q\frac{n}{n'} = \frac{2k\pi}{n'} + \frac{2n\pi t}{\theta} :$$

ce qui revient à supposer que les équations du mouvement sont

$$x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}\left(t + \frac{2k\theta}{2nn'} + s\right),$$

$$y = b\sin 2n'\frac{\pi t}{\theta},$$

c'est-à-dire que la quantité s a été augmentée de $\frac{2k\theta}{2nn'}$: or cette modification, comme nous l'avons vu plus haut, ne change pas la courbe.

Si nous considérons l'équation

$$pn' = (2k\pi - qn),$$

nous en tirons

$$p = \frac{2k\pi}{n'} - q\frac{n}{n'} = \frac{2k\pi}{n'} - \frac{2n\pi t}{\theta},$$

ce qui revient à supposer que les équations du mouvement sont

$$x = a\sin\frac{2n\pi}{\theta}\left(-t + \frac{2k\theta}{nn'} + s\right),$$

$$y = b\sin\frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Or la courbe ne change pas si nous changeons t en $-t$ dans les deux équations, ce qui nous donne

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}\left(t + \frac{2n\theta}{nn'} + s\right),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

équation qui représente la courbe symétrique de la précédente par rapport à l'axe des x; or cette courbe reproduit la courbe précédente lorsque n est pair et n' impair.

Si nous supposons maintenant que l'on fasse l'élimination avec l'équation

$$\sin(pn') = \sin(qn),$$

nous aurons alors

$$pn' = 2k\pi + qn, \quad pn' = (2k+1)\pi - qn,$$

la première hypothèse n'introduit point de solutions étrangères.

La seconde nous donne, outre la courbe primitive, celle dont les équations sont

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}\left[-t + \frac{(2k+1)\theta}{nn'} + s\right],$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Changeons t en $-t$, il vient

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}\left[t - \frac{(2k+1)\theta}{nn'} + s\right],$$

$$y = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta}.$$

Si n est impair et n' pair, ce système équivaut au système

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

c'est-à-dire que nous retrouvons la courbe primitive.

Si n est pair et n' impair, le système équivaut à

$$x = -a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s),$$

$$y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

c'est-à-dire qu'il donne la symétrique de la courbe primitive par rapport à l'axe des y.

Si n et n' sont impairs, le système équivaut soit à

$$x = a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \qquad y = -b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

soit à

$$x = -a \sin \frac{2n\pi}{\theta}(t+s), \quad y = b \sin \frac{2n'\pi t}{\theta},$$

systèmes équivalents.

Ainsi, en résumé, si n est impair et n' pair, l'équation en sinus, $\sin pn' = \sin qn$, donne la courbe sans introduction de solutions étrangères.

Si n est pair et n' impair, c'est l'équation $\cos pn' = \cos qn$ qui donne la courbe sans introduire de solutions étrangères.

Enfin si n et n' sont impairs, l'une et l'autre équation donnent la courbe et sa symétrique par rapport à l'un quelconque des axes.

Nous avons été obligé d'entrer dans la discussion qui précède, afin d'être assuré à l'avance des résultats que le calcul devait nous fournir. Quoiqu'il soit possible d'établir l'équation de la figure lumineuse pour chaque cas particulier, la discussion devient difficile dès que le degré de l'équation s'élève : nous nous bornerons donc à discuter les courbes dans quelques cas particuliers qui sont les principaux que nous ayons à considérer afin de trouver dans le calcul une vérification nouvelle de résultats auxquels nous a conduit l'étude purement géométrique des phénomènes.

Premier cas. — *Unisson.*

$$n = 1, \quad n' = 1.$$

La mise en équation générale nous conduit, en prenant l'équation

$$\sin pn' = \sin qn,$$

à l'équation

$$\frac{x \cos r \pm \sin r \sqrt{a^2 - x^2}}{a} = \pm \frac{y}{b}.$$

Nous tirons de là

$$bx \cos r \pm b \sin r \sqrt{a^2 - x^2} = \pm ay,$$

d'où

$$bx \cos r \pm ay = \pm b \sin r \sqrt{a^2 - x^2}.$$

Élevons les deux membres au carré, il vient

$$b^2 x^2 \cos^2 r + a^2 y^2 \pm 2abxy \cos r = a^2 b^2 \sin^2 r - b^2 x^2 \sin^2 r$$

ou

$$a^2 y^2 + b^2 x^2 \pm 2abxy \cos r = a^2 b^2 \sin^2 r.$$

Cette équation représente deux ellipses qui sont symétriques l'une de l'autre, soit par rapport à l'axe des x, soit par rapport à l'axe des y. On obtiendrait le même résultat en prenant l'équation

$$\cos pn' = \cos qn.$$

Si l'on veut obtenir immédiatement l'équation de la courbe, il faut employer le procédé employé dans tous les traités de Physique pour obtenir la trajectoire d'une molécule d'éther soumise à l'action de deux mouvements vibratoires polarisés à angle droit ; les équations du mouvement sont alors

$$x = a \sin(p + r),$$
$$y = b \sin p,$$

d'où

$$x = a \frac{y}{b} \cos r \pm a \sin r \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}},$$

d'où nous tirons

$$(11)\qquad a^2y^2 + b^2x^2 + 2abxy\cos r = a^2b^2\sin^2 r.$$

Cette courbe est une ellipse inscrite dans un rectangle dont les côtés sont parallèles aux axes des coordonnées, et viennent couper ces axes aux distances $x = \pm a, y = \pm b$.

Pour discuter cette courbe, nous allons d'abord chercher la direction et la valeur de ses axes.

Supposons, pour fixer les idées, $a > b$, faisons tourner les axes des coordonnées d'un angle φ positif ou négatif, et appelons x' et y' les coordonnées rapportées aux nouveaux axes, nous aurons

$$x = x'\cos\varphi - y'\sin\varphi,$$
$$y = x'\sin\varphi + y'\cos\varphi;$$

transportant cette valeur dans l'équation de la courbe, il vient en ordonnant les termes :

$$(12)\quad \left\{ \begin{array}{r|r|r|l} a^2\sin^2\varphi & x'^2 \qquad\qquad +a^2\cos^2\varphi & y'^2 + 2a^2\cos\varphi\sin\varphi & x'y' = a^2b^2\sin^2 r \\ +b^2\cos^2\varphi & +b^2\sin^2\varphi & -2b^2\cos\varphi\sin\varphi & \\ -2ab\cos\varphi\sin\varphi\cos r & +2ab\cos\varphi\sin\varphi\cos r & -2ab\cos^2\varphi\cos r & \\ & & +2ab\sin^2\varphi\cos r & \end{array} \right.$$

Pour que l'axe des x' soit dirigé suivant l'un des axes de la courbe, il faut que le coefficient du terme en $x'y'$ soit nul, ce qui donne l'équation

$$(a^2 - b^2)\sin 2\varphi - 2ab\cos 2\varphi\cos r = 0,$$

d'où

$$(13)\qquad \operatorname{tang} 2\varphi = \frac{2ab\cos r}{a^2 - b^2}.$$

Représentons par M le coefficient de y'^2 dans l'équation (12), par N le coefficient de x'^2, nous aurons

$$M + N = a^2 + b^2,$$
$$M - N = (a^2 - b^2)\cos 2\varphi + 2ab\sin 2\varphi\cos r.$$

Remplaçons $\cos 2\varphi$ et $\sin 2\varphi$ par leurs valeurs en fonc-

tion de a, b, et $\cos r$, et nous aurons

$$M - N = \frac{(a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 \cos^2 r}{\sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 \cos^2 r}}$$
$$= \sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 \cos^2 r}.$$

Parmi toutes les valeurs de 2φ, il y en a nécessairement une, et une seule, comprise entre $+ 90$ degrés et $- 90$ degrés.

Pour cette valeur, $\cos 2\varphi$ est positif, et $\sin 2\varphi$ est de même signe que $\tan 2\varphi$; par conséquent quand nous remplaçons $\sin 2\varphi$ et $\cos 2\varphi$ par leurs valeurs

$$\frac{\operatorname{tang} 2\varphi}{\sqrt{1 + \operatorname{tang}^2 2\varphi}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tang}^2 2\varphi}},$$

le radical doit être pris avec le signe $+$.

Nous déduisons de ce qui précède

$$M = \frac{1}{2}(a^2 + b^2) + \frac{1}{2}\sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 \cos^2 r},$$

$$N = \frac{1}{2}(a^2 + b^2) - \frac{1}{2}\sqrt{(a^2 - b^2)^2 + 4a^2 b^2 \cos^2 r}.$$

Soient a' et b' les demi-axes de l'ellipse. Nous aurons

$$a'^2 = \frac{2a^2 b^2 \sin^2 r}{(a^2 + b^2) - \sqrt{(a^2 - b^2)^2 - 4a^2 b^2 \cos^2 r}},$$

$$b'^2 = \frac{2a^2 b^2 \sin^2 r}{(a^2 + b^2) + \sqrt{(a^2 - b^2)^2 - 4a^2 b^2 \cos^2 r}}.$$

Nous avons en outre

$$\operatorname{tang} 2\varphi = \frac{2ab \cos r}{a^2 - b^2}.$$

Si nous prenons pour φ la plus petite valeur positive ou négative donnée par l'équation précédente, le grand axe de l'ellipse sera dirigé nécessairement suivant l'axe des x'.

Discutons maintenant la courbe.

1°. Soient $r = 0$, $r = 2\pi$, $r = 2n\pi$; l'équation devient

$$a^2 y^2 + b^2 x^2 - 2abxy = 0 \quad \text{ou} \quad ay - bx = 0.$$

Elle représente donc une droite faisant avec la direction horizontale un angle dont la tangente $= \frac{b}{a}$.

2°. Si $r = \pi$, $r = 3\pi$, $r = (2n+1)\pi$, l'équation devient

$$a^2 y^2 + b^2 x^2 + 2ab\pi y = 0 \quad \text{ou} \quad ay + bx = 0.$$

Elle représente donc une droite faisant avec la direction horizontale un angle dont la tangente $= -\frac{b}{a}$; c'est-à-dire une droite symétrique de la précédente par rapport aux axes.

3°. Si $r = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{(2n+1)\pi}{2}$, l'équation devient

$$a^2 y^2 + b^2 x^2 = a^2 b^2,$$

c'est-à-dire qu'elle représente une ellipse dont les axes sont dirigés horizontalement et verticalement, le plus grand axe correspondant au diapason le plus fortement ébranlé.

Quand $a = b$, l'ellipse se réduit à un cercle.

4°. Pour les valeurs intermédiaires de r la courbe est une ellipse dont le grand axe est dirigé dans l'angle de x et y positifs si la quantité r, qui est proportionnelle à la différence de phase, est comprise entre o et $\frac{\pi}{2}$, ou entre π et $\frac{3\pi}{2}$; tandis que le grand axe de l'ellipse est dirigé dans l'angle complémentaire quand r est compris entre $\frac{\pi}{2}$ et π ou entre $\frac{3\pi}{2}$ et 2π. Remarquons d'ailleurs que la ligne droite est toujours dirigée dans l'angle formé par les axes des diapasons, quand les deux diapasons passent au même instant et dans le même sens par leur forme d'équilibre.

Ainsi, lorsqu'il y a changement dans le rapport des amplitudes des mouvements vibratoires sans changement de phase, l'ellipse a toujours un grand axe dirigé dans celui

des quatre quadrants formés par les axes des coordonnées dans lequel il se trouvait d'abord. Au contraire, dès qu'il y a déplacement du grand axe de l'ellipse d'un quadrant dans l'autre, cet effet ne peut être dû qu'à un changement dans la différence de phase.

Le cas où les amplitudes a et b sont égales mérite une mention particulière. En effet, quand $r=0$, la courbe se réduit à une droite inclinée à 45 degrés par rapport aux axes.

Si r est compris entre o et $\frac{\pi}{2}$, tang 2φ conserve sa valeur; la courbe devient une ellipse dont le grand axe reste incliné à 45 degrés. Si $r=\frac{\pi}{2}$, tang $2\varphi=\frac{0}{0}$, la direction de l'axe devient indéterminée.

En effet, dans cette hypothèse la courbe se transforme en un cercle dont l'équation est

$$x^2+y^2=a^2.$$

Si r dépasse $\frac{\pi}{2}$ sans atteindre π, immédiatement

$$\text{tang}\, 2\varphi=-\infty, \text{ car } \cos r \text{ est } < 0.$$

Le grand axe de la courbe passe donc à 45 degrés de l'autre côté de l'axe des x et conserve cette position jusqu'à ce que r devienne égal à π, alors la courbe redevient une ligne droite inclinée à 45 degrés au-dessous de l'axe des x; puis si r dépasse π, la courbe redevient une ellipse ayant son axe à 45 degrés au-dessous de la partie positive de l'axe des x. Quand r atteint $\frac{3\pi}{2}$, la courbe redevient un cercle. Enfin quand r dépasse $\frac{3\pi}{2}$, la courbe redevient une ellipse ayant son grand axe incliné à $+45^\circ$ par rapport à la partie positive de l'axe des x, et se réduit à une ligne droite inclinée à $+45^\circ$ quand $r=2\pi$, pour repasser par la même série

d'évolutions à mesure que r croît des mêmes quantités à partir de 2π.

DEUXIÈME CAS. — *Les nombres de vibrations sont dans le rapport de* 1 *à* n.

Nous avons déduit l'équation de l'ellipse de l'équation générale en faisant $n=1$, $n'=1$. Nous pourrions en déduire aussi les équations qui correspondent à toutes les valeurs de n et de n'. Mais dans le cas où l'un des nombres n ou n' est égal à l'unité, on arrive plus commodément par la méthode suivante qui donne l'équation résolue par rapport à l'une des variables x et y.

Nous supposerons que le diapason le plus grave soit le diapason vertical, nous pouvons alors poser les équations suivantes :

$$x = a\sin(p+r),$$
$$y = b\sin q,$$
$$p = qn\,;$$

alors

$$x = a\sin(nq+r),$$
$$= a\cos r\left[\frac{n}{1}(\cos q)^{n-1}\sin q - \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}(\cos q)^{n-3}\sin^3 q + \ldots\right]$$
$$+ a\sin r\left[(\cos q)^n - \frac{n(n-1)}{1.2}(\cos q)^{n-2}\sin^2 q + \ldots\right].$$

Or

$$\sin q = \frac{y}{b}, \quad \cos q = \pm\sqrt{1-\frac{y^2}{b^2}}\,;$$

donc

$$x = \left\{\begin{array}{l} a\cos r\left\{\begin{array}{l}\dfrac{n}{1}\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-1}\times\dfrac{y}{b} \\ -\dfrac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-3}\times\dfrac{y^3}{b^3}+\ldots\end{array}\right. \\ +a\sin r\left[\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n} - \dfrac{n(n-1)}{1.2}\left(\pm\sqrt{1-\dfrac{y^2}{b^2}}\right)^{n-2}\dfrac{y^2}{b^2}+\ldots\right]\end{array}\right.$$

De là nous tirons les équations suivantes :

Pour $n = 2$ (octave) :

$$x = \pm a \cos r \left(2 \frac{y}{b} \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}} \right) + a \sin r \left(1 - \frac{2 y^2}{b^2} \right).$$

Pour $n = 3$ (quinte de l'octave) :

$$x = a \cos r \left(3 - \frac{4 y^2}{b^2} \right) \frac{y}{b} \pm a \sin r \left(1 - \frac{4 y^2}{b^2} \right) \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}}.$$

On calculerait de même les équations qui correspondent à toutes les autres valeurs de n.

Le second membre de chacune de ces équations présente deux parties, l'une qui est de la forme $F(y) \cos r$, l'autre de la forme $f(y) \sin r$. L'une de ces parties est précédée du signe $\pm$. C'est la partie correspondant à $\cos r$ quand n est pair, à $\sin r$ quand n est impair. En effet, l'une de ces parties ne renferme que les puissances paires du radical, et l'autre les puissances impaires : il y a donc toujours une des parties qui ne conserve pas le radical et le double signe qui l'accompagne.

Il résulte de là que pour toutes les valeurs de r qui annulent $\cos r$ quand n est pair, et $\sin r$ quand n est impair, la figure se réduit à une courbe qui ne peut être coupée qu'en un point par une droite parallèle à l'axe des x, tandis que les valeurs de r qui annulent $\sin r$ quand n est pair, et $\cos r$ quand n est impair, donnent une courbe symétrique par rapport à l'axe des x.

Pour les valeurs intermédiaires de r, la courbe a un diamètre curviligne $x = f(y) \cos r$ ou $x = F(y) \cos r$, suivant que n est pair ou impair.

Toutes les fois que $\sin r = 0$, la courbe passe par l'origine, car l'équation est satisfaite quand on y fait $x = 0$, $y = 0$. Dans ce cas la tangente à l'origine fait avec l'axe des x un angle dont la valeur est la limite de $\frac{y}{x}$ ou $\frac{1}{n}$.

Nous ne nous laisserons pas entraîner à discuter ces équa-

tions, cette discussion n'ayant qu'un intérêt purement algébrique. Nous nous bornerons à faire remarquer que la courbe qui correspond à $n = 2$ et à $\cos r = 0$, est une parabole du second degré dont l'équation est

$$x = a\left(1 - \frac{2y^2}{b}\right) \quad \text{quand} \quad \sin r = 1,$$

$$x = -a\left(1 - \frac{2y^2}{b}\right) \quad \text{quand} \quad \sin r = -1.$$

Quand $\cos r = 1$ et $\sin r = 0$, l'équation devient

$$x = \pm a\left(2\frac{y}{b}\sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}}\right).$$

Cette équation représente la courbe en forme de 8 indiquée dans la figure (série 1 : 2, diff. 0, *Pl. II*), elle passe par l'origine, est symétrique par rapport à l'axe des y et par rapport à l'axe des x, l'origine est un point multiple, la courbe a deux sommets verticaux dont les coordonnées sont

$$x = 0, \quad y = \pm b.$$

Elle a quatre sommets horizontaux dont les coordonnées sont

$$x = \pm a, \quad y = \pm \frac{b}{\sqrt{2}}.$$

On discuterait de même le cas où $n' = 1$, $n = 3$.

Quand $\cos r = 0$, la courbe se réduit à une espèce de 8 à double croisement dont l'équation est

$$x = \pm a\left(1 - \frac{4y^2}{b^2}\right)\sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}};$$

x se réduit à 0 quand $y = \begin{cases} \pm b, & \text{sommet vertical,} \\ \pm \frac{b}{2}, & \text{point multiple.} \end{cases}$

Pour avoir les sommets horizontaux, il faut faire $x = \pm a$

dans l'équation de la courbe, ce qui donne

$$a^2 = a^2\left(1 - \frac{4y^2}{b^2}\right)^2\left(1 - \frac{y^2}{b^2}\right),$$

d'où nous tirons

$$\frac{y^2}{b^2}\left(4\frac{y^2}{b^2} - 3\right)^2 = 0.$$

Nous avons donc six sommets donnés par les coordonnées suivantes :

$$\begin{matrix} x=-a, & x=a, & x=a, & x=-a, & x=-a, \\ y=0, & y=b\sqrt{\frac{3}{4}}, & y=-b\sqrt{\frac{3}{4}}, & y=b\sqrt{\frac{3}{4}}, & y=-b\sqrt{\frac{3}{4}}. \end{matrix}$$

Quand $\sin r = 0$, l'équation devient

$$x = a\left(3 - \frac{4y^2}{b^2}\right)\frac{y}{b} \quad \text{si} \quad \cos r = 1,$$

$$x = -a\left(3 - \frac{4y^2}{b^2}\right)\frac{y}{b} \quad \text{si} \quad \cos r = 1.$$

La courbe passe par l'origine et présente deux sommets horizontaux ayant pour coordonnées :

L'un $\left(x = a, \quad y = \frac{b}{2}\right)$,

L'autre $\left(x = -a, \quad y = -\frac{b}{2}\right)$ quand $\cos r = 1$,

L'un $\left(x = -a, \quad y = \frac{b}{2}\right)$,

L'autre $\left(x = +a, \quad y = \frac{b}{2}\right)$ quand $\cos r = -1$.

Troisième cas. — *Les nombres de vibrations sont entre eux dans le rapport de deux nombres entiers* n *et* n' *autres que l'unité.*

Nous prendrons pour exemple le cas où $n' = 2$ et $n = 3$ (quinte).

n étant impair et n' pair, il faut prendre l'équation en

sinus (équation 10); nous en déduisons, en donnant à n et n' leurs valeurs, l'équation

$$2\left(\frac{x\sin r \mp \cos r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)\times\left(\frac{x\cos r \pm \sin r\sqrt{a^2-x^2}}{a}\right)$$
$$= 3\left(\pm\sqrt{1-\frac{y^2}{b^2}}\right)^2\times\frac{y}{b}-\frac{y^3}{b^3},$$

ou, en simplifiant,

$$\left(2\frac{x^2}{a^2}-1\right)\sin 2r \mp 2\frac{x}{a}\cos 2r\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}} = 3\frac{y}{b}-4\frac{y^3}{b^3}.$$

La courbe se discute aisément quand $\sin 2r$ ou $\cos 2r = 0$, c'est-à-dire quand la différence de phase $\frac{r}{2\pi}=\frac{2k+1}{8}$ ou quand $\frac{r}{2\pi}=\frac{2k}{8}$.

En effet dans le premier cas :

Si $k=0$ ou un nombre pair,

$$\sin 2r = 1, \qquad \cos 2r = 0;$$

Si k est impair,

$$\sin 2r = -1, \qquad \cos 2r = 0.$$

L'équation devient alors :

Si k est pair,

$$\frac{2x^2}{a^2}-1=-4\frac{y^3}{b^3}+3\frac{y}{b};$$

Si k est impair,

$$\frac{2x^2}{a^2}-1=4\frac{y^3}{b^3}-3\frac{y}{b}.$$

La deuxième courbe n'est autre chose que la symétrique de la première par rapport à l'axe des x.

Nous tirons de la première équation :

$$x=\pm\frac{a}{\sqrt{2}}\sqrt{1+3\frac{y}{b}-4\frac{y^3}{b^3}}=\pm\frac{a}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{(b-y)(2y+b)^2}{b^3}}.$$

La courbe est symétrique par rapport à l'axe des y.

Considérons seulement la partie qui correspond au signe $+$.

$$\text{Pour } y = 0, \quad n = \frac{a}{\sqrt{2}}.$$

A mesure que y croît, x croît et atteint son maximum,

$$x = a \quad \text{pour} \quad y = \frac{b}{2}.$$

Si y croît de $\frac{b}{2}$ à b, x décroît de a à 0.

Si nous faisons y négatif,

$$\text{De } y = 0 \text{ à } y = -\frac{b}{2}, \quad x \text{ décroît de } \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ à } 0;$$

$$\text{De } y = -\frac{b}{2} \text{ à } y = b, \quad x \text{ croît de } 0 \text{ à } a.$$

Nous n'avons pas à considérer la courbe au delà de ces limites, la partie restante étant étrangère à la question physique que nous étudions.

Nous avons donc dans la courbe un sommet vertical dont les coordonnées sont

$$x = 0, \quad y = b;$$

deux sommets horizontaux dont les coordonnées sont

$$x = a, \quad y = \frac{b}{2}; \quad x = -a, \quad y = \frac{b}{2};$$

un point multiple dont les coordonnées sont

$$x = 0, \quad y = -\frac{b}{2}.$$

Lorsque $\frac{r}{2\pi} = \frac{2k}{8} = \frac{k}{4}$, alors

$$\sin 2r = 0, \quad \cos 2r = -1 \text{ si } k \text{ est impair,}$$
$$\cos 2r = +1 \text{ si } k \text{ est pair.}$$

Dans l'un et l'autre cas, nous aurons pour équation de la

courbe

$$4\frac{x^2}{a^2}\left(\frac{a^2-x^2}{a^2}\right)=\left(\frac{4y^3-3b^2y}{b^3}\right)^2,$$

d'où

$$x^4-a^2x^2+\frac{a^4(4y^3-3b^2y)^2}{4b^6}=0,$$

d'où

$$x=\pm\sqrt{\frac{a^2}{2}\pm\sqrt{\frac{a^4}{4}-\frac{a^4(4y^3-3b^2y)^2}{4b^6}}},$$

d'où

$$x=\pm a\sqrt{\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{(b^3-4y^3+3b^2y)(b^3+4y^3-3b^2y)}{b^6}}},$$

d'où

$$x=\pm a\sqrt{\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{(y+b)(2y-b)^2(b+2y)^2(b-y)}{b^6}}}.$$

La courbe est symétrique par rapport aux deux axes; il suffit donc de considérer la partie comprise dans l'angle des x et y positifs. Cette partie correspond au signe $+$ du premier radical et aux valeurs positives de y qui rendent le deuxième radical réel ainsi que le premier. Si nous considérons la valeur de x sous sa première forme, nous voyons que toute valeur de y inférieure à b rend le second radical réel et égal au plus en valeur à $\frac{a^2}{2}$, ce qui rend le premier radical réel.

A chaque valeur de y correspondent deux valeurs de x, l'une

$$x'=a\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{\ldots}},\quad \text{l'autre}\quad x''=a\sqrt{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{\ldots}}$$

Pour	$y=0$,	$x'=a$,	$x''=0$,
	y croît.	x' décroît.	x'' croît.
	$y=\frac{b}{2}$,	$x'=x''=\frac{a}{\sqrt{2}}$,	
	y croît.	x' croît.	x'' décroît.

$$y=\frac{b\sqrt{3}}{2},\quad x'=a,\quad x''=0,$$

$$y=b,\qquad x'=x''=\frac{a}{\sqrt{2}}.$$

La courbe présente quatre sommets verticaux dont les coordonnées sont

$$y=b,\quad y=b,\quad y=-b,\quad y=-b,$$

$$x=\frac{a}{\sqrt{2}},\quad x=\frac{-a}{\sqrt{2}},\quad x=\frac{a}{\sqrt{2}},\quad x=\frac{-a}{\sqrt{2}};$$

six sommets horizontaux ayant pour coordonnées

$$x=a,\quad x=-a,\quad x=a,$$

$$y=0,\quad y=0,\quad y=b\frac{\sqrt{3}}{2},$$

$$x=-a,\quad x=a,\quad x=-a,$$

$$y=b\frac{\sqrt{3}}{2},\quad y=-b\frac{\sqrt{3}}{2},\quad y=-b\frac{\sqrt{3}}{2};$$

sept points multiples dont l'origine et six autres points ayant pour coordonnées

$$x=\frac{a}{\sqrt{2}},\quad x=-\frac{a}{\sqrt{2}},\quad x=-\frac{a}{\sqrt{2}},$$

$$y=\frac{b}{2},\quad y=\frac{b}{2},\quad y=\frac{-b}{2},$$

$$x=\frac{a}{\sqrt{2}},\quad x=0,\quad x=0,$$

$$y=\frac{-b}{2},\quad y=b\frac{\sqrt{3}}{b},\quad y=-b\frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Si $n'=3$ et $n=4$, on arrive, toutes réductions faites, à l'équation

$$\sin 3r\left(3\frac{x}{a}-4\frac{x^3}{a^3}\right)\mp\cos 3r\left(1-\frac{4x^2}{a^2}\right)\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}$$
$$=1-8\frac{y^2}{b^2}+8\frac{y^4}{b^4}.$$

Nous ne discuterons pas cette équation ; nous remarquerons seulement qu'elle est, comme la précédente, de la forme

$$A_{n'} \sin n'r \mp B_{n'} \cos n'r = C_n,$$

$A_{n'}$, $B_{n'}$ étant des fonctions algébriques de x du degré n' et C_n étant une fonction algébrique de y du degré n.

C'est là une forme générale de ces sortes d'équations, comme il est facile de le démontrer ; en effet, dans le cas où n est impair et n' pair, nous obtenons l'équation de la courbe par l'élimination de p et de q entre les équations

$$x = a \sin(p + r), \quad y = b \sin q,$$
$$\sin pn' = \sin qn.$$

Or posons

$$p + r = \varphi;$$

nos équations deviennent

$$x = a \sin\varphi, \quad y = b \sin q,$$
$$\sin(n'\varphi - n'r) = \sin nq,$$

d'où

$$\sin n'\varphi \cos n'r - \sin n'r \cos n'\varphi = \sin nq;$$

comme d'ailleurs

$$\sin\varphi = \frac{x}{a}, \quad \sin q = \frac{y}{b},$$

il vient, toutes substitutions faites,

$$\cos n'r \left[\frac{n'}{1}\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'-1} \times \frac{x}{a} - \frac{n'(n'-1)(n'-2)}{1.2.3}\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'-3} \times \frac{x^3}{a^3} + \right.$$
$$\left. - \sin n'r \left[\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'} - \frac{n'(n'-1)}{1.2}\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'-2} \times \frac{x^2}{a^2} + \ldots\right]\right.$$
$$= \frac{n}{1}\left(\pm\sqrt{1-\frac{y^2}{b^2}}\right)^{n-1} \times \frac{y}{b} - \frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3}\left(\pm\sqrt{1-\frac{y^2}{b^2}}\right)^{n-3} \times \frac{y^3}{b^3} + \ldots.$$

n' étant pair et n impair, tous les radicaux disparaissent dans le facteur qui multiplie $\sin n'r$, ainsi que dans le second membre de l'équation. Nous tombons donc sur une

équation de la forme

$$A_{n'} \sin n'r \mp B_{n'} \cos n'r = C_n,$$

$B_{n'}$ renfermant seul des radicaux.

Dans le cas où n est pair et n' impair, il faut employer l'équation

$$\cos(n'\varphi - n'r) = \sin nq,$$

d'où

$$\cos n'\varphi \cos n'r + \sin n'\varphi \sin n'r = \sin nq,$$

d'où enfin

$$\cos n'r\left[\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'} - \ldots\right]$$
$$+ \sin n'r\left[\frac{n'}{1}\left(\pm\sqrt{1-\frac{x^2}{a^2}}\right)^{n'-1}\frac{x}{a} - \ldots\right] = \left(\pm\sqrt{1-\frac{y^2}{b^2}}\right)^{n'} - \ldots.$$

n' étant impair et n pair, l'équation prend encore la forme

$$A_{n'} \sin n'r \mp B_{n'} \cos n'r = C_n.$$

Nous ne pousserons pas plus loin cette discussion.

L'analyse ne peut, en effet, ajouter que des données numériques aux résultats généraux déjà trouvés par la Géométrie seule.

Les moyens élémentaires employés dans le chapitre précédent nous fournissent des indications suffisantes pour l'application pratique de notre méthode d'observation.

Néanmoins l'étude algébrique de ces couches se rattachait d'une façon trop directe à notre travail pour que nous n'ayons pas cru devoir la tenter.

Nous n'avons pas la prétention d'avoir résolu le problème dans toutes ses parties ni par les méthodes les plus simples, nous laissons à d'autres le soin de faire mieux.

NOTE SUR LA PHYCITE,

Matière sucrée du *Protococcus vulgaris* (Phycée), et sur son identité avec l'érythroglucine de M. Stenhouse;

PAR M. LAMY.

Dans un Mémoire publié en juin 1852 (1), j'ai fait connaître l'existence de deux substances nouvelles extraites du *Protococcus vulgaris*, algue ou phycée des plus simples sous le rapport de l'organisation. L'une de ces substances, que j'ai nommée *phycite*, a une saveur douce, fraîche, qui la rapproche des sucres ordinaires. Mais la facilité rare avec laquelle elle cristallise en beaux prismes transparents, sa résistance à l'action des ferments, sa composition élémentaire, et certains autres caractères, en la rendant intéressante au point de vue théorique, la différencient complétement des sucres ou matières sucrées jusqu'à présent connues.

Pour lever tous les doutes qui pouvaient rester sur la nature de cette substance, j'ai fait une étude plus approfondie de ses caractères, en m'attachant surtout à ceux d'entre eux qui étaient les plus importants. J'ai particulièrement donné mes soins à l'analyse élémentaire, à la détermination de la forme cristallographique et à l'action exercée par la chaleur.

Composition élémentaire. — Dans mon premier travail, j'avais indiqué à la phycite la composition suivante :

Carbone....	39,10
Hydrogène..	8,23
Oxygène....	52,67
	100,00

mais on sait combien sont délicates les déterminations

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXV.

de l'hydrogène dans des substances organiques. Quelques millièmes de cet élément en plus ou en moins peuvent correspondre, dans les formules représentatives, à un équivalent de plus ou de moins. J'ai donc fait de nouvelles analyses, qui toutes ont confirmé les premières. Afin de donner la mesure de leur exactitude, j'ai analysé comparativement de la phycite et du sucre candi blanc, dont la composition est parfaitement connue. Voici les nombres fournis par deux expériences où tout était semblable, dimensions des tubes, proportions des matières, durée et mode d'expérimentation :

Analyse N° I. — Poids de la phycite. . 0gr,499.

Carbone. . . .	39,22
Hydrogène. .	8,27
Oxygène. . . .	52,51
	100,00

La composition théorique déduite de la formule

$$C^{12}H^{15}O^{12}$$

donne

C.	39,33
H.	6,40
O.	52,42
	100,00

L'accord relativement à l'hydrogène est aussi satisfaisant que possible.

Analyse N° II. — Poids du sucre candi blanc. 0gr,500.

C.	41,80
H.	6,40
O.	51,80
	100,00

La formule théorique

$$C^{12}H^{11}O^{11}$$

donnerait

C..........	42,10
H..........	6,43
O..........	51,47
	100,00

Dans cette analyse de comparaison, les nombres obtenus pour l'hydrogène sont identiques, à moins de $\frac{1}{2}$ millième, avec ceux qu'indique la formule théorique.

Ainsi donc, je regarde comme parfaitement établi le rapport des équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène de la phycite.

Quant à leur nombre absolu, il me semble difficile pour le moment de le fixer. La phycite, en effet, ne m'a paru former aucune combinaison nettement définie et stable, soit avec les bases, soit avec les acides. J'ai fait connaître dans mon premier Mémoire les raisons d'analogie qui m'avaient fait adopter la formule

$$C^{12} H^{15} O^{12}.$$

Forme cristallographique. — La difficulté de fixer l'équivalent chimique de la phycite m'a naturellement conduit à faire une étude complète de la forme cristallographique, le deuxième caractère dans l'ordre d'importance d'une substance.

Dans le Mémoire déjà cité, me laissant guider par la symétrie apparente, j'avais rapporté la phycite au système du prisme droit rectangulaire. Mais ayant examiné avec plus d'attention un grand nombre de cristaux, et éclairé par les bienveillants conseils de M. de la Provostaye, j'ai pu constater d'une manière non douteuse que la phycite cristallisait en réalité dans le système du prisme droit à base carrée.

La forme la plus fréquente que l'on rencontre est celle qui est représentée *fig.* 1. J'ai désigné les faces par des lettres qui indiquent leur nature et leurs relations de posi-

tion, afin que l'on puisse se faire une idée du genre de sy-

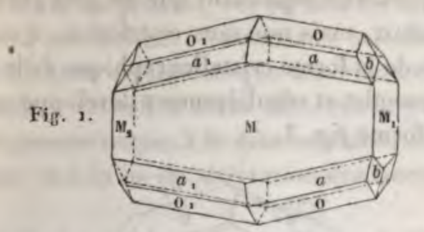


Fig. 1.

métrie des cristaux. Ainsi M, M_1 sont les faces latérales du prisme fondamental à base carrée *fig.* 2; O, O_1, O_2, O_3

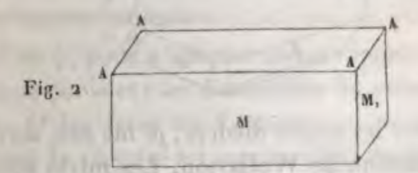


Fig. 2

les faces d'un octaèdre provenant de la modification des angles A du prisme; enfin *a* et *b* sont des facettes placées aussi sur les angles A, mais résultant de la modification de chacun d'eux par deux troncatures; l'ensemble de ces dernières forme un dioctaèdre ou une double pyramide ditétragonale.

Les cristaux sont très-rarement complets; ils se développent peu du côté qui touche aux parois des vases où ils prennent naissance. En outre, le développement des facettes de modification est très-inégal. Ainsi les faces de l'octaèdre situées à la droite de la *fig.* 1 sont très-étendues, à ce point qu'elles font disparaître le plus souvent les faces *a* correspondantes de la double pyramide, tandis que les autres faces O_1, O_2, O_3 sont très-peu développées. Par contre, vers la gauche de la figure, les faces *a* prédominent et réduisent considérablement, sinon tout à fait, l'étendue des facettes octaédriques.

C'est cette inégalité dans le développement des facettes,

et la difficulté de mesurer l'inclinaison des plus petites, tout aussi importantes cependant que les plus grandes, qui m'avaient conduit, mais non sans restriction, à une fausse détermination de la forme cristallographique de la phycite.

Le cristal complet et régulièrement développé se présenterait sous la forme *fig.* 3.

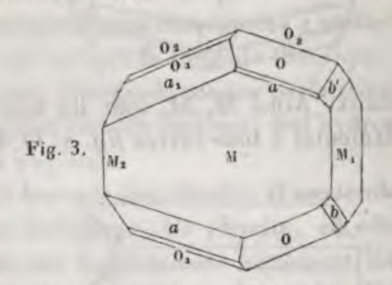


Fig. 3.

Pour mesurer les angles dièdres, je me suis servi du goniomètre à réflexion de Wollaston. Les mires étaient placées à une distance relativement considérable, et je crois pouvoir répondre de l'exactitude de mes mesures à moins de cinq minutes près.

Voici les angles que j'ai obtenus *fig.* 1 et 3 :

M sur M_1 =	M sur M_2 = ...	90°
O : O_1 = O : O_2 =	O : O_3 =	141° 15′
O : M =	O : M_1 = ...	109° 30′
a : M_1 =	b : M = ...	103° 57′
a : M =	b : M_1 = ...	136° 35′
	a_1 : b = ...	114° 35′
	a : a_1 = ...	152° 10′
	o : a = ...	152° 55′

La première égalité prouve que le cristal est un prisme droit; la seconde et la troisième, que c'est un prisme droit à base carrée (P, M.), surmonté d'un octaèdre (O, O_1, O_2, O_3); la quatrième et la cinquième, qu'un double pointement sur chaque angle du prisme engendre un solide à 16 faces ou un dioctaèdre.

Comme confirmation de cette détermination géométrique, j'ajouterai qu'ayant taillé un des cristaux perpendiculaire à l'axe du prisme, j'ai pu obtenir nettement, dans une pince à tourmalines, les anneaux colorés avec la croix noire ou blanche caractéristique des cristaux à un axe.

Le système cristallin étant déterminé, j'ai appliqué le calcul trigonométrique à la détermination des dimensions du prisme et à la loi de dérivation des facettes de modification.

Les inclinaisons observées des faces de l'octaèdre conduisent aux nombres suivants :

Le côté du prisme fondamental étant... 1
Sa hauteur est égale à. 0,378

ou $0,375 = \frac{3}{8}$, pour n'adopter qu'un rapport simple; et si l'on désigne par a et c les dimensions du prisme, M les faces latérales, O les faces de l'octaèdre et m les facettes du dioctaèdre, la phycite est représentée, dans sa forme cristallographique, par les symboles suivants :

$$\text{M}\ldots\ldots \quad a : \infty\, a : \infty\, c;$$
$$\text{O}\ldots\ldots \quad a : \quad a : \quad c;$$
$$m\ldots\ldots \quad a : \quad a : \quad c;$$
$$\frac{a}{c} = \frac{1}{0,375} = \frac{8}{3}.$$

Vérification. — En adoptant, pour la valeur de l'axe, le nombre $0,375 = \frac{3}{8}$, et faisant des calculs inverses de ceux qui ont fourni les éléments du prisme fondamental, on trouve :

	Angles calculés.	Angles observés.
M : M_1..........	90°	90°
O : O..........	141° 18′	141° 15′
O : M..........	109° 26′	109° 30′
a : M_1 ou b : M..	103° 59′	103° 57′
a : M..........	136° 30′	136° 35′
a_1 : b..........	114° 33′	114° 35′
a : a_1..........	152° 14′	152° 10′
a : b..........	140° 2′	»
O : a..........	152° 52′	152° 55′

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur une substance fournit souvent de bons caractères pour la distinguer des substances du même ordre. — C'est le cas de la phycite.

En chauffant avec précaution quelques cristaux de cette matière sucrée placés dans une petite capsule de porcelaine, on les voit fondre d'abord en un liquide incolore vers 112 degrés et puis répandre une odeur caractéristique qui m'avait frappé tout d'abord, et que j'ai comparée à celle de la farine torréfiée. Mais si l'on continue à élever la température, en évitant de faire bouillir, la matière finit par disparaître complétement, et c'est à peine s'il reste dans la capsule des traces de matières charbonneuses. — La phycite peut donc être volatilisée, au moins partiellement.

Cette propriété est si différente du genre d'altération qu'éprouvent les matières sucrées connues, que j'ai voulu la constater mieux en recueillant les produits volatilisés. Or, à la distillation en vase clos, la température s'élevant lentement et graduellement jusqu'à 200 degrés environ, il ne se dégage aucun gaz, mais de la vapeur d'eau en petite quantité se condense dans le col de la cornue avec une matière liquide, faiblement colorée en jaune, et qui abandonne des cristaux par le refroidissement. L'analyse a prouvé que ces cristaux n'étaient autre chose que de la phycite.

En chauffant au point de faire *bouillir* pendant quelques minutes la substance, les produits qui distillent sont encore les mêmes; seulement l'altération est plus grande; la matière qui passe, comme celle qui reste dans la cornue, se colore davantage; elle répand une odeur de sucre brûlé et une réaction manifestement acide.

Quant à la substance restée dans la cornue, elle est composée partie de phycite non altérée, partie d'une matière analogue au glucose, pouvant réduire facilement ce qu'on appelle le tartrate double de cuivre et de potasse. — La phycite, au contraire, ainsi que nous l'avons déjà dit, ne

précipite pas sensiblement, même par une ébullition soutenue, de l'oxyde rouge de cuivre.

Des expériences que je viens de rapporter, on doit donc conclure que la matière sucrée du protococcus est volatile partiellement.

En résumé : 1°. La phycite a la composition élémentaire

Carbone.....	39,33
Hydrogène...	8,25
Oxygène.....	52,42
	100,00

que je représente par la formule empirique

$$C^{12} H^{15} O^{12},$$

à cause des relations suivantes :

$$\underbrace{C^{12} H^{15} O^{12}}_{\text{Phycite.}} = \underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{Glucose à 100°.}} + 3 H = \underbrace{C^{12} H^{14} O^{12}}_{\text{Mannite.}} + H.$$

2°. Elle cristallise avec une facilité rare en beaux prismes transparents qui appartiennent au système prismatique droit à base carrée.

3°. Elle peut être volatilisée en partie, sans boursouflement, en répandant une légère odeur qui rappelle celle de la farine torréfiée.

4°. Elle ne fermente pas.

5°. Elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée.

Les caractères que j'ai assignés à la phycite, soit dans la présente Note, soit dans le Mémoire rappelé (tome XXXV des *Annales*), sont tout à fait semblables à ceux de l'érythroglucine, que M. le docteur Stenhouse a découverte en 1848, en faisant bouillir la picro-érythrine avec un excès de chaux ou de baryte.

L'érythroglucine, en effet, a aussi une saveur sucrée, ne fermente pas, n'est précipitée par aucune dissolution métallique, n'est attaquée ni par le brome, ni par l'acide azotique

froid, mais est transformée en acide oxalique par l'acide azotique bouillant. Par la distillation sèche, elle produit un liquide empyreumatique accompagné d'une odeur de sucre brûlé. — Elle cristallise en beaux prismes transparents qui appartiennent au système du prisme droit à base carrée, et les éléments de sa détermination cristallographique sont les suivants, d'après Miller :

Rapport des axes.

$$\frac{a}{c} = \frac{1}{0,3782}.$$

Représentation des faces.

M.....	a	:	∞a	:	∞c;
o.....	a	:	a	:	c;
m.....	a	:	$\frac{1}{3}a$	:	c.

M sur M....	90°
o : o.....	141° 2′
o : M...	109° 29′
o : a.....	152° 52′
a : M....	138° 42′

Si l'on compare ces résultats à ceux que j'ai donnés plus haut pour représenter la forme cristalline de la phycite (les mêmes lettres désignant les mêmes éléments), on reconnaitra qu'il y a identité presque absolue. — Je dois pourtant faire observer que les angles a : M = 138° 42′, o : a = 150° 47′, donnés par Miller, diffèrent notablement des angles correspondants que j'ai obtenus, savoir : 136° 35′ et 152° 52′. En outre, le même savant indique comme constant un caractère d'hémiédrie qui ne m'a paru qu'accidentel. Mais ces différences, quelque réelles qu'elles puissent être, ne seraient pas suffisantes, toutes choses égales d'ailleurs, pour établir une distinction spécifique entre la phycite et l'érythroglucine.

Quant à la composition de l'érythroglucine, elle a été formulée par les chimistes de cinq manières différentes.

M. Stenhouse a donné la formule

$$C^{10}H^{12}O^{10}.$$

M. Strecker a proposé $C^8H^{10}O^8$, en se basant sur le mode de dédoublement de la picro-érythrine sous l'influence des réactifs alcalins :

$$\underbrace{C^{25}H^{16}O^{14}}_{\text{Picro-érythrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcine.}} + \underbrace{C^{8}H^{10}O^{8}}_{\text{Érythroglucine.}} + 2CO^{2}.$$

D'un autre côté, M. Gerhardt, regardant l'érythroglucine ou érythromannite comme un homologue de la mannite, lui a assigné la composition représentée par

$$C^{7}H^{8}O^{6}.$$

M. Regnault a indiqué $C^{22}H^{28}O^{22}$.

Enfin M. Berthelot, dans un remarquable travail publié en 1855, a proposé la formule

$$C^{12}H^{15}O^{12}.$$

De ces cinq formules, celle de M. Strecker correspond seule rigoureusement à la même composition centésimale que celle de M. Berthelot, car le rapport des nombres 8, 10, 8 est le même que celui des nombres 12, 15, 12. Mais cette dernière nous paraît devoir être adoptée de préférence aux autres, parce qu'elle résulte de l'analyse des combinaisons neutres que forme l'érythroglucine avec les acides.

Or cette formule

$$C^{12}H^{15}O^{12}$$

est précisément celle que j'ai assignée à la phycite en 1851. A l'apparition du travail de M. Berthelot l'année dernière, j'ai été frappé de cette identité de composition, et j'ai soupçonné dès lors qu'il pourrait bien y avoir également identité entre l'érythroglucine et la phycite elle-même. Ce soupçon s'est changé pour moi en certitude, et par la comparaison, que je viens de citer, des propriétés physiques, chimiques et cristallographiques des deux substances, et

par celle qu'a bien voulu faire M. Berthelot lui-même, à qui j'avais adressé un échantillon de phycite.

En terminant cette Note, je ferai observer que la phycite et l'érythroglucine ont une origine fort peu différente. Les lichens, en effet, sont très-voisins, dans le règne végétal, des algues ou phycées. Seulement, la phycite existe toute formée dans le *Protococcus vulgaris*, puisque, pour l'extraire, je n'ai fait usage que d'alcool aqueux; tandis que l'érythroglucine, d'après M. Stenhouse, est un dérivé de l'acide érythrique, et n'existe qu'en combinaison avec l'orcine, ou du moins ne peut être rétirée du lichen d'Angola qu'en traitant la dissolution de celui-ci par un lait de chaux ou de baryte, avec le concours de la chaleur.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la Théorie générale des vents; par M. Dove (1).

Lu à l'Académie des Sciences de Berlin, le 2 février 1857.

TRADUCTION.

Il y a plus d'un siècle que Hadley, dans son Mémoire inséré aux *Transactions philosophiques* pour 1735, sous le titre de *The cause of the general trade-wind*, a développé les principes sur lesquels on peut fonder une théorie générale des vents. Ces principes sont : 1° la dilatation de l'air

---

(1) Le nouveau Mémoire de M. Dove est le résumé et comme la conclusion des recherches qu'il a poursuivies depuis trente ans sur le vent et les phénomènes météorologiques qui en dépendent. Nous avons pensé qu'il serait utile d'insérer dans ces *Annales* la traduction complète de l'extrait que M. Dove a rédigé lui-même pour les *Monatsberichte* de l'Académie de Berlin. (V.)

par la chaleur, qui fait que dans les régions où l'action du soleil produit la plus haute température, l'air échauffé, augmentant d'élasticité, et trouvant au-dessus de lui le minimum de résistance, s'élève dans l'atmosphère ; 2° la rotation diurne de la terre, d'où il résulte que l'air qui afflue vers les points où se produit le courant ascendant éprouve une déviation toutes les fois que la latitude du point de départ est différente de celle du point d'arrivée. Hadley s'est contenté d'expliquer à l'aide de ces principes le phénomène des alizés. L'application des mêmes principes à la théorie des moussons est évidente : l'air qui, venant du sud, dépasse l'équateur, donne naissance à la mousson sud-ouest, et la mousson nord-est s'explique comme l'alizé de même direction.

A parler rigoureusement, la mousson nord-est n'est autre chose qu'un alizé ; elle devient mousson seulement lorsque en pénétrant dans l'hémisphère austral elle prend la direction nord-ouest. Quant à la cause même qui fait pénétrer dans l'hémisphère boréal jusqu'à l'Himalaya, et même jusqu'au Japon, l'alizé propre à l'hémisphère austral, on doit la chercher dans la diminution de pression qu'éprouve pendant l'été l'atmosphère du continent asiatique, et que j'ai signalée pour la première fois dans un Mémoire communiqué à l'Académie en 1842. La considération des isothermes mensuelles (1) suffirait à faire concevoir pourquoi l'alizé sud-est pénètre beaucoup plus loin au nord de l'équateur dans la mer des Indes qu'en Amérique ; mais elle n'explique pas comment cet alizé pénètre même au delà de la région du maximum de température. Sans la connaissance de la diminution de pression qu'éprouve en été l'atmosphère du continent asiatique jusqu'en Sibérie, le phé-

(1) L'expression d'*isothermes mensuelles* se comprend d'elle-même. M. Dove a publié, dans les *Mémoires de l'Académie de Berlin* pour 1848, des cartes où ces lignes sont tracées.

nomène des moussons serait en contradiction avec la théorie de Hadley. D'ailleurs, si en Asie le lieu du minimum de température ne coïncide pas avec le lieu du maximum de pression, le premier se trouvant sous la latitude de Bombay et le second sous la latitude de Chusan et de Nankin, cela vient de la grande quantité de vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère des latitudes méridionales, et qui en augmente la pression : la diminution de force élastique résultant de l'accroissement de température se trouve ainsi compensée, tandis qu'une pareille compensation ne saurait avoir lieu plus au nord dans l'intérieur du continent. Un arrangement tout différent de la terre ferme et de la mer ne permet pas à la mousson de la côte de Guinée de pénétrer bien loin dans l'intérieur de l'Afrique. La Méditerranée fournit en effet pendant l'été une proportion de vapeur d'eau suffisante pour compenser dans le nord de l'Afrique l'effet de la raréfaction de l'air produite par la chaleur du soleil. Cependant il est possible qu'une certaine diminution de pression ait lieu en été dans l'intérieur de l'Afrique. J'en vois une indication très-évidente dans les observations barométriques d'Alger. Les différences des moyennes barométriques mensuelles et de la moyenne annuelle sont en effet les suivantes :

	mm		mm
Janvier....	+ 0,61	Juillet....	— 0,63
Février ...	+ 0,43	Août......	— 0,18
Mars......	— 0,07	Septembre..	+ 0,13
Avril.....	— 0,25	Octobre....	+ 1,86
Mai......	— 0,29	Novembre..	— 0,41
Juin......	— 1,17	Décembre..	+ 1,69

Ainsi la pression barométrique présente un minimum très-marqué en été, qui ne se retrouve pas en Europe. Aussi dans la mer Méditerranée le vent est-il dirigé pendant l'été du nord vers le sud ; les vents étésiens sont des vents du nord.

Les raisons qui viennent d'être développées, expliquent complétement, si je ne me trompe, les caractères particuliers qui distinguent les moussons des alizés et la limitation géographique de leur domaine. La grande ligne de montagnes et de plateaux qui traverse l'Asie de l'est à l'ouest ne joue qu'un rôle secondaire dans le phénomène, celui d'empêcher que l'équilibre s'établisse entre l'extrême sécheresse et l'extrême humidité des deux atmosphères que cette ligne sépare. De là les pluies diluviennes qui tombent pendant l'été sur la pente méridionale de ces montagnes; de là aussi probablement l'abaissement si remarquable que la limite des neiges éternelles éprouve sur cette même pente méridionale: les observations les plus récentes semblent prouver que la rareté des chutes de pluie ou de neige sur la pente septentrionale de l'Himalaya est la cause principale du phénomène.

On ne peut songer à appliquer le principe de Hadley aux phénomènes complexes de la zone tempérée qu'autant que l'on admet que l'arbitraire apparent de ces phénomènes cache quelque loi générale. Par rapport à cette zone, le problème est donc double: il faut d'abord établir une loi générale, et ensuite la ramener à dépendre du principe de Hadley. J'ai désigné dès 1827 la loi dont il s'agit sous le nom de *loi de rotation du vent*, et depuis trente ans je me suis efforcé premièrement de donner de cette loi des preuves plus rigoureuses que celle que fournit l'observation directe, et en second lieu de démontrer que l'observation directe s'étend à toutes les régions de la zone tempérée et de la zone froide des deux hémisphères, que les résultats qu'elle donne étaient connus des anciens, et avaient été retrouvés à diverses époques, mais n'avaient jamais suffisamment attiré l'attention.

Afin de réunir dans un résumé général des faits dispersés dans un grand nombre de Mémoires, j'ai publié en 1837 mes *Recherches météorologiques*, où se trouve développé

l'enchaînement des phénomènes qui dépendent de la loi de rotation, et où cette loi se trouve expliquée suivant les principes de Hadley, par l'hypothèse d'un courant atmosphérique polaire et d'un courant équatorial, qui luttent incessamment l'un contre l'autre; les tourbillons qui accompagnent les ouragans se trouvent dans le même ouvrage ramenés au même principe. Depuis cette époque, l'usage des anémomètres enregistreurs a fourni de nouveaux moyens d'éprouver l'exactitude de la loi, et plusieurs observateurs ont entrepris des recherches spéciales en vue de cette épreuve. D'ailleurs, l'étude plus exacte des ouragans et la découverte de la variation diurne de l'intensité et de la direction du vent, à laquelle ont conduit les observations anglaises, ont fait connaître un grand nombre de phénomènes qui se rattachent par divers côtés à la loi de rotation des vents, sans dépendre des mêmes causes physiques.

Une revue générale de la théorie et des faits est donc devenue nécessaire, surtout pour empêcher de regarder comme réellement identiques des phénomènes provenant de causes essentiellement différentes qui, dans diverses contrées, se présentent comme identiques à l'observation immédiate.

On sait que l'air atmosphérique présente deux modes de mouvement principaux : tantôt il se déplace en ligne droite et en masse, tantôt il tourbillonne autour d'un centre qui peut être lui-même immobile ou en mouvement. Dans le cas d'un déplacement rectiligne, la cause du mouvement est d'ordinaire en avant du vent; l'air est attiré vers un point déterminé, il n'est pas repoussé. Dans les tourbillons, au moins dans les tourbillons orageux, les choses se passent autrement: il y a impulsion progressive exercée sur l'air. Si la terre était immobile, un vent continu et progressif donnerait à la girouette une direction invariable; un tourbillon progressif lui ferait décrire un arc qui s'élèverait au plus jusqu'à 180 degrés. Une tourbillon stationnaire don-

nerait à la girouette une direction invariable, perpendiculaire au rayon du tourbillon. Par conséquent, lorsque l'on voudrait tirer une conclusion des indications de la girouette, il n'y aurait qu'une seule espèce d'incertitude : la girouette étant immobile, on ne saurait si l'on a affaire à un vent progressif ou à un tourbillon stationnaire. Mais par suite de la rotation de la terre, un vent continu fait parcourir à la girouette un arc plus ou moins considérable, et la direction de la girouette n'est absolument fixe que si la direction du vent coïncide avec celle de la rotation de la terre ou lui est opposée. Mais la rotation de la girouette produite par un tourbillon se distingue essentiellement de celle qui est due à l'influence du mouvement de la terre sur la direction d'un vent continu ; cette dernière, quelle que soit la direction du vent, se fait toujours dans le même sens, savoir : nord, ouest, midi, est, dans l'hémisphère nord, et dans l'hémisphère sud, en sens opposé. Au contraire, la rotation de la girouette due à un tourbillon se fait indifféremment dans un sens ou dans l'autre, en un même lieu, suivant que ce lieu se trouve d'un côté ou de l'autre de la ligne que parcourt le centre du tourbillon.

Enfin il serait possible, comme l'ont pensé Brandes d'abord, et plus tard Espy, Hare et d'autres, qu'en un point donné la pression de l'air éprouvât une diminution subite, et que l'air affluât de tous côtés vers ce point ; la cause de la diminution de pression pourrait être d'ailleurs une condensation de la vapeur d'eau (Brandes), un courant ascendant (Espy), ou une attraction électrique (Hare). L'ouragan serait dans ce cas un ouragan centripète. Si le lieu du minimum de pression est invariable, cet ouragan donnera à la girouette une direction constante ; s'il se déplace, la girouette tournera dans ce sens ou dans l'autre, suivant la position du lieu de l'observation par rapport au centre de l'ouragan.

Cela posé, il peut se présenter trois cas :

1°. Ou bien, toutes les rotations un peu grandes de la girouette sont dues à des tourbillons ou à des ouragans centripètes, et cela peut avoir lieu de deux manières différentes :

(*a*) Les tourbillons et les ouragans centripètes se développent tantôt en un point, tantôt en un autre, et il n'y a aucun sens dominant de rotation de la girouette.

(*b*) Ces tourbillons et ces ouragans ont leur origine dans des lieux déterminés, et se déplacent suivant des directions déterminées, de façon qu'en un lieu donné la rotation de la girouette se fait le plus habituellement dans un certain sens, mais ce sens n'est pas le même dans toute l'étendue d'un hémisphère terrestre.

2°. Ou bien, les rotations de la girouette résultent uniquement de l'alternance et de la lutte des courants polaires et des courants équatoriaux. Dans ce cas, le sens de la rotation est toujours celui du mouvement apparent du soleil. Sur l'hémisphère nord, la rotation se fait du nord à l'est, au sud et à l'ouest; dans l'hémisphère sud, en sens contraire. L'amplitude des rotations contraires à celle-là ne dépasse jamais un quart de circonférence.

3°. Ou bien, les rotations du vent sont de deux espèces : les unes résultent de tourbillons et d'ouragans centripètes, les autres ont pour origine la lutte des courants polaires et des courants équatoriaux. Dans ce cas, il doit y avoir sur chaque hémisphère des rotations de sens opposés, mais les plus nombreuses doivent se faire dans le sens du mouvement diurne apparent du soleil.

Pour discerner quel est de ces trois cas celui qui se réalise dans la nature, une discussion attentive de toutes les conditions du phénomène est nécessaire.

Lorsque j'ai publié, en 1827, mes premières recherches sur la loi de rotation des vents, j'ai indiqué les raisons qui me faisaient préférer les preuves indirectes, fondées sur les variations du baromètre, du thermomètre et de l'hygro-

mètre, aux preuves directes tirées immédiatement de l'observation. Lorsqu'on cherche par l'observation directe si la rotation du vent a lieu dans un sens plutôt que dans l'autre, on est exposé à commettre une première faute, qui consiste à considérer toutes les rotations plus grandes que 180 degrés comme des rotations moindres que 180 degrés et contraires, par conséquent, aux rotations réelles; si l'intervalle de deux observations consécutives est égal ou supérieur à la durée moyenne d'une rotation de 180 degrés, les observations sembleront contredire la loi de rotation, précisément lorsqu'elles lui seront favorables. Il y a encore une autre cause d'erreur. Dampier a inséré dans son ouvrage sur les vents, publié il y a près d'un siècle et demi, un chapitre *On the winds that shift*. Si la direction primitive d'un vent est parallèle à celle d'une côte, le vent tend à devenir perpendiculaire à la côte pendant le jour, à cause de l'échauffement temporaire de la terre ferme. Le phénomène se produit même sous nos latitudes, ainsi que M. Wenckebach l'a démontré pour la Hollande. Or on n'observe d'ordinaire la girouette que pendant le jour, et, par conséquent, dans des circonstances qui tendent à faire ressortir la rotation accidentelle dont il s'agit. L'usage des anémomètres enregistreurs écarte ces diverses causes d'erreur, et l'application de ces instruments à la solution de la question constitue un véritable progrès. Le procédé le plus convenable d'en calculer les indications est celui qu'a indiqué M. Buys-Ballot dans son Mémoire intitulé : *Quelques mots sur la loi de rotation de Dove.*

Enfin il existe une troisième cause perturbatrice dans les phénomènes qui ont lieu lorsque les deux courants opposés soufflent directement l'un contre l'autre et produisent un remous. Il se produit alors dans le courant polaire froid un maximum très-marqué de pression barométrique qui se trouve immédiatement en contact avec le minimum barométrique du courant équatorial. J'ai étudié quelques cas de

ce genre dans mes travaux sur les températures moyennes de périodes de cinq jours et dans un Mémoire spécial inséré dans les publications du bureau de statistique (*Mittheilungen des stätistichen Bureaus*).

Il suit évidemment de tout ce qui précède qu'on ne peut débrouiller des phénomènes aussi complexes qu'à l'aide d'observations prolongées pendant un grand nombre d'années.

Les recherches les plus récentes sur les ouragans de la côte occidentale d'Europe conduisent à penser que la plupart de ces ouragans suivent la marche générale de celui du 24 décembre 1821, que j'ai décrit en 1828 dans les *Annales de Poggendorff*, et reconnu pour un tourbillon. Ils se propagent du sud-ouest au nord-est, et une partie de l'Angleterre se trouve souvent à l'ouest de la trajectoire du centre de l'ouragan. Les phénomènes du choc direct de deux vents opposés se rencontrent plus souvent dans les régions moyenne et orientale de l'Europe; les ouragans de la Méditerranée et de la mer Noire paraissent, en général, dus à cette cause.

Il résulte de là que dans l'Europe occidentale le choc direct des vents opposés tend à dissimuler la loi de rotation des vents; dans l'Europe occidentale, ce sont les tourbillons qui la dissimulent.

Comme la pression barométrique est minima par les vents du sud ou de sud-ouest et maxima par les vents de nord-est, et qu'elle varie d'une manière continue entre ces deux extrêmes, il suit de la loi de rotation des vents que par les vents occidentaux la pression barométrique tend à augmenter et qu'elle tend à diminuer par les vents orientaux. C'est ce que j'ai démontré autrefois à l'aide des observations de Paris publiées dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Les calculs de M. Galle pour Dantzig et ceux de M. Kämtz pour Halle ont confirmé ces premiers résultats; M. Kämtz a effectué une vérification semblable

pour Saint-Pétersbourg, qu'il m'a communiquée manuscrite. Toutefois comme à Dantzig le vent a une tendance à souffler vers la terre pendant le jour, et que, d'après les travaux récents de M. Wesselowski, il se manifeste quelque chose de semblable à Saint-Pétersbourg, il m'a paru désirable d'examiner les observations de deux stations météorologiques un peu éloignées des côtes et situées l'une dans l'Europe occidentale, l'autre dans l'Europe orientale. J'ai calculé, à cet effet, quinze années d'observations faites à Chiswick, près Londres, et M. Vogt a bien voulu se charger de calculer onze années d'observations faites par lui-même à Arys en Masovie. Les tableaux suivants contiennent les résultats du calcul.

Dans le tableau relatif à Chiswick, les nombres représentent les variations totales du baromètre du matin au soir, correspondant à chaque direction du vent et corrigée de la variation horaire. Dans le tableau relatif à Arys, les variations barométriques correspondent à des périodes de huit heures seulement.

Chiswick (mesures exprimées en pouces anglais).

	O.	N.-O.	N.	N.-E.	E.	S.-E.	S.	S.-O.
Hiver.......	+0,049	+0,056	+0,085	+0,036	+0,001	−0,032	−0,038	−0,028
Printemps....	+0,018	−0,005	+0,037	+0,001	−0,001	−0,011	−0,074	−0,012
Été..........	+0,025	+0,079	+0,036	+0,009	−0,005	−0,050	−0,059	+0,003
Automne.....	+0,044	+0,063	+0,075	+0,019	+0,022	−0,073	−0,053	−0,015
Moyenne....	+0,034	+0,049	+0,058	+0,016	+0,004	−0,041	−0,056	−0,014

Arys.

	O.	N.-O.	N.	N.-E.	E.	S.-E.	S.	S.-O.
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
Hiver........	+ 0,22	+ 2,34	+ 1,85	+ 1,56	+ 0,13	— 0,63	— 1,19	— 0,
Printemps ...	— 0,22	+ 0,92	+ 0,95	+ 0,45	— 0,25	— 0,54	— 0,77	— 0,
Été..........	+ 0,54	+ 0,72	+ 0,34	— 0,11	— 0,43	— 0,95	— 0,86	— 0,
Automne	+ 0,61	+ 1,24	+ 1,31	+ 0,47	— 0,25	— 0,65	— 0,72	— 0,
Moyenne....	+ 0,32	+ 1,24	+ 0,88	+ 0,56	— 0,18	— 0,65	— 0,90	— 0,

La loi se manifeste d'une manière tout à fait remarquable à Arys. Elle y est même évidente dans les tableaux des moyennes mensuelles.

..... M. Follet Osler a publié dans le dernier rapport de l'Association britannique pour l'avancement des sciences les résultats qui ont été obtenus, de 1852 à 1855, à l'Observatoire de Liverpool, sous la direction de M. Hartnup et à l'aide d'un anémomètre enregistreur. Le tableau suivant contient le nombre des rotations d'une circonférence entière observées pendant chaque année.

ANNÉE.	ROTATIONS		EXCÈS des rotations directes sur les rétrogrades.
	Directes (1).	Rétrogrades.	
1852...............	28	12	16
1853...............	24	12	12
1854...............	26	2	24
1855..........	25	10	14
Moyenne........	25,5	9	16,5

(1) L'expression de ROTATIONS DIRECTES désigne les rotations conformes à la loi de Dove, et celle de ROTATIONS RÉTROGRADES désigne les rotations de sens contraire.

A Greenwich, l'excès moyen des rotations complètes di-

rectes sur les rotations complètes rétrogrades, tel qu'il résulte de 13 années d'observations, est de 13,5. Dans les années 1842 à 1854, il a été successivement de 13,0, 20,7, 21,6, 7,5, 18,1, 10,7, 12,1, 23,3, 15,9, 19,1, 8,8, — 1,8 6,8. Dans cette suite, l'année 1853 présente une anomalie complète. Une pareille anomalie se retrouve dans la marche des températures de cette année : dans l'Allemagne orientale, le mois de mars a été plus froid en 1853 que le mois de février, et le mois de février plus froid que le mois de janvier, tandis que dans l'Allemagne occidentale le mois de février était moins froid que le mois de janvier et qu'à Berlin leur température était la même.

Il est intéressant de trouver, à côté de ces énormes irrégularités de la marche des températures, des anomalies dans la marche de la girouette comme on n'en connait pas d'autres depuis le temps où l'on observe avec les instruments enregistreurs. Dans tout calcul relatif à un petit nombre d'années, on devra donc complétement exclure l'année 1853.

..... M. Quételet a calculé les observations faites à Bruxelles de 1842 à 1846. Il a trouvé, pour l'excès des rotations complètes directes sur les rétrogrades, les nombres suivants :

ANNÉE.	HIVER.	PRINTEMPS.	ÉTÉ.	AUTOMNE.	TOTAL.
1842	2	5	12	2	21
1843	1	0	8	1	11
1844	0	7	2	1	10
1845	0	4	5	1	10
1846	1	8	8	−1	16
Moyenne. ...	0,8	4,8	7,0	1	14

La plus courte durée d'une rotation complète a été de trente-neuf heures, la plus longue de quatre-vingt-huit

jours. Le rapport des rotations directes aux rétrogrades a eu, pendant les douze mois de l'année, les valeurs moyennes suivantes :

Janv.	Février.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.
0,97	1,00	1,06	2,89	1,47	2,00
Juillet.	Août.	Septemb.	Octobre.	Novembre.	Décemb.
2,45	2,18	1,59	1,30	0,75	1,58

Janvier et novembre sont donc des mois anormaux, surtout novembre.

M. Lepshine, dans un Mémoire spécial sur les vents qui soufflent à Kharkov, a trouvé que de 1845 à 1849 l'excès moyen annuel des rotations complètes directes sur les rétrogrades a été à Kharkov de quinze rotations. L'année 1846 s'est présentée comme complétement anormale.

On voit que les excès moyens relatifs à Liverpool, Greenwich, Bruxelles et Kharkov sont respectivement de 16,5, 13,5, 14 et 15, et l'on en peut conclure que l'excès moyen des rotations directes sur les rétrogrades a une valeur à peu près constante dans toute l'étendue de l'Europe. D'ailleurs, il ne saurait en être autrement si les phénomènes dus à l'alternance des vents polaires et des vents équatoriaux ont une grande extension dans le sens des parallèles terrestres; et cette extension résulte avec évidence de mes premiers travaux sur les variations non périodiques de la température. J'ai fait voir que des élévations anormales de la température sont toujours compensées sous la même latitude par des dépressions anormales simultanées, mais qu'il y a souvent une très-grande distance entre le lieu de l'élévation et le lieu de la dépression.

J'ajoute enfin le résultat des observations faites à Bombay avec l'anémomètre d'Osler. Le tableau suivant contient la somme algébrique des rotations directes ou rétrogrades exprimées en degrés pour chacun des mois de l'année.

	1848	1849	1850	1851	MOYENNE.
Janvier.	709	0	720	720	537
Février.	1080	720	1080	337	643
Mars	1766	1440	720	1103	1257
Avril.	1091	1080	— 45	1035	790
Mai.	315	382	— 68	23	163
Juin.	372	270	697	— 450	222
Juillet.	709	1080	360	765	729
Août.	382	180	1080	360	500
Septembre.	383	1238	472	1125	805
Octobre.	2160	1462	3228	1463	2093
Novembre.	1800	945	720	360	706
Décembre.	1080	923	720	45	692

La conformité des phénomènes avec la loi générale de rotation des vents est parfaitement évidente, surtout à l'époque où se fait le passage d'une mousson à la mousson opposée, en mars et octobre.

De l'ensemble des recherches qui viennent d'être résumées, il résulte que la loi de rotation se manifeste clairement dans les observations directes de la girouette, nonobstant toutes les causes perturbatrices, en même temps qu'elle est la clef de l'explication de toutes les variations non périodiques de la pression, de la température, de l'humidité et des météores aqueux.

OIS.	Barom. à 0°.	mom. extér. fixe et corr.	ROMÈTRE	Barom. a 0°.	mom. extér. fixe et corr.	ROMÈTRE.	Barom. à 0°.	mom. extér fixe et corr.	ROMÈTRE.	Barom. à 0°.	mom. extér. fixe et corr.	ROMÈTRE.	Barom. à 0°.	mom. extér. fixe et corr.	ROMÈTRE.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	ROMÈTRE	Maxima.	Minima.		
1	756,3	14,8	56	755,6	16,7	47	754,8	17,5	45	754,6	16,7	47	754,9	13,3	52	754,7	10,0	61	17,5	8,1	Nuageux; qq éclaircies	E. faible.
2	754,5	16,4	34	754,3	18,5	37	754,2	19,4	41	754,4	18,1	52	755,6	14,7	81	755,6	11,8	98	19,7	8,6	Beau; quelques cirrus.	N.E faible.
3	758,7	15,9	64	758,9	18,8	52	759,0	19,3	51	761,1	20,0	56	760,5	15,2	80	760,8	13,8	88	20,5	10,7	Larges écl.; cumulus..	O. faible.
4	762,3	21,1	58	762,0	23,1	49	761,1	23,7	47	761,4	22,3	49	761,2	18,6	66	761,1	15,7	73	24,8	10,5	Beau; cumulus.........	S.E. faible.
5	760,7	22,5	53	760,3	25,1	41	758,8	26,6	35	758,6	25,3	38	758,9	21,1	51	758,9	18,1	65	27,0	14,4	Beau..........	E.S E.as. fo
6	759,0	25,1	51	758,5	28,5	41	757,6	30,3	38	756,9	27,0	46	757,4	21,1	81	756,6	19,5	79	30,6	13,8	Beau; vapeurs.........	S. faible.
7	754,5	26,0	54	754,2	28,7	41	754,4	23,2	58	754,7	22,5	61	754,9	19,1	71	755,7	15,0	74	28,9	16,3	Très-vaporeux..........	S.S.E as. fo
8	757,0	18,0	49	756,4	20,2	44	755,4	21,9	45	755,4	18,5	51	755,8	11,7	86	755,7	10,9	83	»	12,1	Très-nuageux	O.S O as. fo
9	756,2	16,5	54	755,9	17,8	50	754,9	19,0	52	754,6	17,8	59	753,3	15,4	62	752,3	14,0	72	19,9	10,4	Nuageux	O. faible.
10	748,9	16,7	52	748,6	17,0	50	747,8	17,7	70	748,5	15,5	72	750,8	13,1	79	759,1	11,8	83	18,7	12,0	Couv.; gouttes de pluie	O. ass. fort
11	755,3	15,1	70	756,1	18,1	55	757,0	16,8	55	757,6	16,7	56	759,2	13,4	76	759,8	12,0	82	»	11,2	Nuageux...	O. ass. fort
12	761,0	15,7	66	760,9	17,7	55	760,7	16,3	63	760,7	16,3	65	761,3	13,8	78	762,7	11,5	78	17,7	10,8	Couvert; qq éclaircies.	O.N.O. faib
13	763,6	14,5	55	763,1	16,5	45	762,3	17,3	45	762,0	16,6	46	762,2	13,9	54	761,1	11,1	64	17,4	8,3	Beau; qq. nuages.....	E. faible.
14	759,4	16,7	53	758,2	17,9	50	756,6	19,2	47	755,6	18,8	45	754,9	15,6	53	754,7	12,9	58	»	9,3	Beau; vapeurs.	E.S E. faib.
15	752,2	16,9	49	752,0	19,7	43	751,6	21,6	41	750,9	21,8	44	751,2	18,3	47	750,6	16,1	54	21,8	9,2	Très-nuageux..........	E. as. fort.
16	750,7	14,7	63	751,1	14,9	74	751,3	16,7	70	751,4	16,7	71	752,5	13,7	93	753,3	13,7	90	16,7	12,9	Couvert....	N. faible.
17	755,1	18,4	63	756,0	22,3	54	755,2	22,9	53	755,2	21,1	56	756,6	19,3	67	756,7	16,5	77	23,1	11,6	Nuageux...............	E. faible.
18	756,5	21,4	62	755,7	25,3	48	755,3	25,1	49	755,5	23,7	57	757,3	17,8	98	756,7	17,7	92	25,7	14,9	Nuageux.....	E. ass faib
19	755,7	21,3	65	756,0	19,4	88	754,5	22,9	72	755,7	21,9	81	754,7	20,1	92	755,6	19,4	»	23,2	15,7	Couvert; pluie.	E. faible...
20	756,1	23,7	62	755,6	25,8	58	753,8	26,5	52	754,0	23,3	65	756,1	16,1	91	756,5	15,5	93	27,5	16,2	Nuageux.......	S S.E. faib.
21	758,4	16,8	83	758,2	21,5	74	759,2	20,9	75	757,4	19,7	65	758,3	16,8	84	758,8	14,9	92	22,3	14,9	Couvert; pluie.........	O faible.
22	759,9	14,8	79	760,0	16,9	71	760,3	18,6	74	760,0	20,2	76	760,9	17,8	84	760,9	17,1	84	20,2	13,3	Couvert	N.O. faible.
23	761,4	15,9	89	760,9	20,1	76	760,4	23,9	63	760,2	23,7	58	761,7	21,0	73	761,3	17,7	75	24,1	15,7	Ciel vaporeux..	N.O. faible.
24	761,8	21,5	46	761,8	24,1	37	761,5	25,1	32	761,4	24,3	34	762,0	21,3	46	763,0	18,7	56	»	13,7	Beau; cumulus.	N. E faible
25	764,2	24,2	40	764,2	26,1	36	763,7	26,9	31	763,7	26,2	33	764,4	22,5	45	764,8	18,8	68	»	15,5	Beau; quelq. cumulus.	E S E. faib
26	764,3	24,9	46	763,8	26,9	35	763,7	27,5	34	762,5	26,9	33	762,7	24,2	45	762,5	20,3	67	28,3	15,9	Beau.......	N E. faible.
27	760,5	26,3	44	759,5	28,7	40	758,7	28,6	40	758,6	27,3	43	758,2	22,5	57	757,6	19,9	72	29,0	16,9	Beau; quelq. cumulus.	S.S E. tr.-fa
28	755,8	27,3	48	754,5	29,9	40	753,5	31,8	38	753,4	29,6	36	752,0	23,9	57	752,5	21,1	69	»	15,3	Beau.......	S.S.E. faib.
29	753,2	18,5	85	753,4	18,3	80	752,9	20,9	68	751,5	19,8	75	758,8	17,1	82	750,7	14,3	90	»	17,3	Couvert................	S.O as fort
30	749,1	20,5	87	748,8	20,7	70	749,1	20,0	54	748,2	29,1	68	749,6	16,0	78	749,9	14,7	88	»	13,1	Nuageux; éclaircies...	S.S.O. fort.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 74mm,17; terrasse, 68mm,69.

DÉCOMPOSITION PAR LA PILE DES SELS DISSOUS DANS L'EAU;

PAR M. J.-CH. D'ALMEIDA.

§ I. — *Historique.*

Lorsqu'une dissolution saline est soumise à l'action d'un courant, le sel détruit disparaît en quantité inégale au voisinage des deux pôles. Pour reconnaître ce fait, il suffit d'opérer la décomposition dans un tube en U ou dans tout autre appareil à deux compartiments : on voit que la richesse de la dissolution diminue très-inégalement dans chacune de ses moitiés. La partie qui s'appauvrit le plus rapidement est tantôt celle qui reçoit le pôle négatif, tantôt celle qui reçoit le pôle positif.

Ce phénomène paraît en contradiction avec les idées des physiciens relatives aux décompositions électrochimiques. La théorie de Grotthus, qu'ils ont adoptée, semble exiger que le sel disparaisse en égale quantité près des deux pôles.

MM. Daniell et Miller (1) ont signalé d'abord cette anomalie, et en la signalant ils ont tenté de l'expliquer. Ils l'ont fait en supposant que les échanges successifs, exigés par la théorie de Grotthus, n'ont pas lieu, ou qu'ils s'opèrent avec une facilité dépendant de la nature du sel. Sans rejeter en termes absolus la théorie adoptée, ils arrivent en fait à la renverser.

Pour faire comprendre le phénomène et l'interprétation qu'ils en ont donnée, je vais citer leurs expériences en commençant par celle qui les a conduits à l'étude des faits qui nous occupent : c'est la décomposition du sulfate double de potasse et de cuivre. Ils opéraient la décomposition dans un vase séparé en deux parties par un diaphragme poreux.

(1) *Philosophical Transactions*, année 1844.

L'un des compartiments, où plongeait le pôle positif, était rempli d'une dissolution de sulfate double de potasse et de cuivre ; l'autre, où plongeait le pôle positif, contenait de l'acide sulfurique étendu d'eau. Par cette disposition, le courant devait traverser d'abord une dissolution composée du sulfate double, puis cheminer dans l'eau acidulée qui suivait immédiatement.

Après son passage, on reconnut qu'une quantité insignifiante de sulfate de cuivre avait été décomposée. On n'en découvrit que des traces dans le liquide où plongeait le pôle négatif, tandis que ce même liquide s'était chargé de sulfate de potasse.

MM. Daniell et Miller attribuèrent la présence du sulfate de potasse dans la branche négative à une série de décompositions et recompositions successives. La chaîne de Grotthus s'était formée entre le sulfate de potasse et l'eau acidulée (sulfate d'hydrogène). Cette eau avait échangé des molécules d'hydrogène pour des molécules de potassium. Et comme le cuivre n'était pas venu dans la branche négative, ils tirèrent cette conséquence : Dans la décomposition électrochimique, l'hydrogène ne peut s'échanger avec le cuivre.

La même expérience fut reprise avec le sulfate de cuivre substitué seul à la place du sulfate double de cuivre et de potasse. Le cuivre n'apparut pas davantage dans la branche négative.

Enfin tout l'appareil fut rempli de sulfate de cuivre dissous dans l'eau. Après la décomposition, on reconnut que tout le métal, déposé sur l'électrode négatif, avait disparu du compartiment négatif. Le cuivre n'aurait pas cheminé du tout d'une solution à l'autre.

C'est ce fait que MM. Daniell et Miller traduisirent dans l'explication que nous avons déjà citée : *Copper appeared to refuse to exchange with itself in electrolysis* : « Le cuivre semblait refuser de s'échanger avec lui-même dans l'élec-

trolyse. » Ainsi, ils conçoivent que la décomposition s'opère par un mode tout autre que la série de décompositions et de recompositions imaginée par Grotthus. Mais sur ce nouveau mode, ils ne donnent aucun détail. Toute leur explication se réduit à la phrase que je viens de transcrire.

Avec les sels de fer, de zinc, etc., ils obtinrent des résultats analogues.

Ils étudièrent aussi quelques sels alcalins et terreux. Les uns se conduisirent comme les précédents ; d'autres donnèrent des résultats en sens inverse. Mais les phénomènes n'étaient pas généralement aussi tranchés. Certains éléments, pour employer le langage de MM. Daniell et Miller, ne refusent pas de s'échanger avec eux-mêmes, mais accomplissent l'échange avec peine.

L'ensemble des faits les a conduits à admettre que les éléments qui s'échangent le mieux sont ceux qui ont quelque solubilité dans l'eau. L'alumine ne s'échange pas, la magnésie le fait un peu, la baryte de même ; l'acide carbonique le fait assez mal, tandis que la potasse s'échange très-facilement.

M. Pouillet (1), de son côté, fut amené à constater les mêmes phénomènes, en étudiant la puissance relative des pôles pour opérer les décompositions chimiques.

Dans ce but, il décomposa des sels en dissolution contenus dans des tubes en U. Un électrode de platine plongeait dans chaque branche. Ses expériences eurent pour objet les chlorures.

Avec le chlorure d'or, il reconnut qu'après le passage du courant, le liquide de la branche positive contenait autant de chlorure d'or qu'au commencement de l'expérience, tandis que celui de la branche négative en avait perdu une quantité précisément égale au poids de l'or déposé sur le fil négatif. Il expliqua le fait en admettant que, dans la dé-

(1) *Comptes rendus*, tome XX, année 1845.

composition du chlorure d'or, la puissance décomposante appartient exclusivement au pôle négatif. Cette conclusion s'applique aux chlorures de cuivre, de nickel, de cobalt, de zinc, etc.

Quant aux chlorures alcalins, ils donnent lieu à des phénomènes différents : le pôle négatif, sans être exclusivement efficace, est encore prédominant pour le chlorure de magnésium ; mais c'est le contraire pour les chlorures de potassium, sodium, etc. Ici c'est le pôle positif qui prédomine à tel point, que le poids du chlorure décomposé par le fil négatif est à peine le quart de celui qui est décomposé par le fil positif.

Dans ces derniers temps, M. Hittorf (1) a repris la question. Il s'est occupé spécialement des sels métalliques proprement dits ; et dans des expériences faites avec le plus grand soin, il s'est attaché à étudier le phénomène dans les conditions les plus diverses. Il fit varier dans d'assez grandes limites la température, la concentration du liquide et l'intensité du courant.

L'appareil qu'il crut devoir employer se compose de deux vases cylindriques qui peuvent se superposer l'un à l'autre. Pendant l'expérience, le vase inférieur a son ouverture tournée vers le haut, le vase supérieur son ouverture vers le bas, et leur ensemble forme comme un seul et même vase complétement fermé. Une disposition particulière permet de réunir ou de séparer les deux parties de l'appareil, même quand elles sont pleines de liquide. On peut donc étudier, après le passage du courant, chaque dissolution et reconnaître les modifications qu'elle a subies. Ajoutons que l'auteur prit soin d'employer un électrode soluble pour pôle positif, afin de maintenir le sel neutre. De plus, il fit toujours arriver cet électrode dans le vase inférieur ; ce qui est important. Sans cette dernière précaution, les

(1) *Annalen der Physik*, tome LXXXIX, année 1853.

liquides se seraient mélangés constamment, à cause de leur différence de densité.

Les expériences du savant physicien conduisirent à ramener à des proportions beaucoup moindres les phénomènes observés par ceux qui l'avaient précédé. Il vit qu'après la décomposition, la dissolution de chaque compartiment avait toujours perdu une partie du sel qu'elle renfermait. Avec le sulfate de cuivre, par exemple, il reconnut que la dissolution positive fournissait jusqu'à 0,36 du cuivre qui se déposait au pôle négatif. Avec l'azotate d'argent, à peu près quantités égales de ce sel disparaissaient des deux côtés. Le sulfate d'argent donna des résultats intermédiaires entre ceux des deux premiers sels. Enfin, l'acétate d'argent était enlevé surtout près du pôle positif, contrairement à ce qui arrivait pendant les autres décompositions.

M. Hittorf proposa une nouvelle explication de ces phénomènes : il admit que le passage du courant s'opère par une suite de décompositions et de recompositions successives, comme dans la théorie de Grotthus; seulement chaque élément constitutif du sel parcourt des chemins inégaux. Tantôt c'est le métal qui fait le plus long trajet au moment des recompositions (acétate d'argent), d'autres fois c'est l'élément non métallique (sulfate de cuivre).

Enfin M. de la Rive (1), en rendant compte des expériences de M. Pouillet, indique une quatrième explication. Il est porté à supposer que l'eau de la dissolution traversée par le courant se décompose. L'hydrogène naissant au pôle négatif réduit le sel, et le dépôt du métal est dû en totalité ou en partie à une de ces actions secondaires si fréquemment observées en électrochimie.

Cette explication ne s'applique qu'aux sels métalliques proprement dits. Lorsqu'elle fut proposée, M. Pouillet

---

(1) *Archives de l'Électricité*, tome V.

n'avait publié que ses observations sur cette espèce de sels. Maintenant elle est donc insuffisante. D'ailleurs, comme M. de la Rive l'a dit lui-même, avant d'être acceptée, elle demande une vérification : il faut reconnaître si le courant décompose l'eau dans ces circonstances. Question très-diversement résolue par les physiciens, mais sur laquelle les expériences manquent entièrement.

Tel est l'ensemble des travaux relatifs au sujet que je me suis proposé de traiter, et telles sont les explications qui ont été données.

En résumé : Une dissolution saline, soumise à l'action du courant, perd des quantités inégales de sel au voisinage de chaque pôle. La théorie de Grotthus ne semble pas pouvoir rendre compte de ce phénomène. Quatre explications ont été proposées.

1°. MM. Daniell et Miller supposent que les éléments du sel refusent plus ou moins absolument de s'échanger selon la théorie de Grotthus.

2°. D'après M. Pouillet les pôles de la pile ont une puissance différente pour opérer les décompositions.

3°. M. Hittorf pense que les éléments du sel forment la chaîne de Grotthus, mais avancent de quantités inégales l'un vers l'autre.

4°. Enfin M. de la Rive regarde le phénomène comme un résultat secondaire, produit par l'action de l'hydrogène naissant.

Dans le travail que j'ai entrepris sur la question, je suis arrivé à reconnaître que l'anomalie qui nous occupe était due à l'influence de l'acide et de l'alcali qui se développent dès les premiers instants de la décomposition.

Je vais exposer les expériences qui m'ont conduit à cette conclusion.

§ II. — *Décomposition des sels métalliques.*

La décomposition d'une dissolution saline, formée par un sel métallique, donne des résultats tout différents, selon que cette dissolution est neutre ou contient un excès d'acide libre.

1°. Lorsqu'on décompose par la pile une dissolution saline neutre et conservée neutre pendant toute l'expérience, le dépôt de métal qui s'opère au pôle négatif est dû à la décomposition directe du sel par le courant. L'eau ne joue d'autre rôle que celui de dissolvant. Si, après l'électrolyse, on étudie la dissolution positive et la dissolution négative, on reconnaît qu'elles ont perdu toutes deux des quantités égales de sel.

Cette égalité est une limite dont on s'approche d'autant plus que l'on parvient à conserver plus parfaitement la neutralité de la dissolution.

2°. Lorsqu'on décompose une dissolution acide dès le début, le dépôt de métal au pôle négatif est, en totalité ou en partie, le résultat d'une action secondaire : L'eau acidulée est décomposée et l'hydrogène naissant réduit le sel. L'analyse des dissolutions montre que des quantités très-inégales de sel disparaissent de chacune d'elles pendant l'expérience. C'est alors que les phénomènes annoncés par MM. Daniell et Miller d'une part, et par M. Pouillet de l'autre, se révèlent à l'observation.

Ces expériences exigent un appareil qui satisfasse à deux conditions presque contradictoires. Il faut que la dissolution positive et la dissolution négative soient séparées rigoureusement : sans quoi elles peuvent se mélanger sous l'influence d'une multitude de causes, et l'on ne saurait répondre d'aucun résultat. D'autre part, il faut absolument que les deux dissolutions communiquent entre elles : le courant doit passer de l'une à l'autre sans intermédiaire.

J'ai satisfait autant que possible à ces deux conditions,

en ne réunissant les deux liquides que par une ouverture de 2 à 3 dixièmes de millimètre, et en ayant soin de placer cette communication loin des points où les dissolutions s'altèrent par suite de l'action électrochimique. Le mélange devient alors très-difficile; et s'il se fait, ce n'est qu'entre deux parties du liquide inaltérées : il est sans inconvénient.

L'appareil, *fig.* 1, se compose d'un flacon et d'un vase

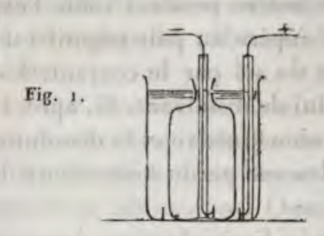


Fig. 1.

cylindrique. Le flacon est percé latéralement, vers la base du goulot, d'une ouverture de 2 à 3 dixièmes de millimètre de diamètre. Il est destiné à contenir la dissolution négative et se place dans le vase cylindrique dont la capacité, plus que double de celle du flacon, reçoit la dissolution positive. Les surfaces du liquide dans l'un et l'autre vase ne doivent arriver que juste au niveau de l'ouverture. Enfin les électrodes entourés de tubes de verre plongent jusqu'au fond des vases. C'est là qu'ils viennent en rapport avec les liquides, c'est-à-dire très-loin du point où l'ouverture de communication est pratiquée.

Voici maintenant la marche suivie dans chaque expérience.

On façonnait un électrode positif avec le métal même qui entrait dans la composition du sel à étudier. Le plus généralement on le formait d'une large lame attachée perpendiculairement à un fil et arrondie de manière à pouvoir entrer dans le vase cylindrique en contournant le flacon. Cette lame, descendue dans le vase cylindrique, venait à en toucher le fond, tandis que le fil entouré d'un tube de

verre arrivait au dehors pour être mis en communication avec le pôle positif de la pile. On disposait de la même manière dans le flacon une lame étroite de platine. On versait ensuite avec une burette graduée la dissolution saline titrée d'avance, et le volume observé permettait de déduire le poids de sel introduit dans chaque compartiment. Enfin le courant était fermé et on s'arrangeait pour qu'il circulât en même temps à travers un voltamètre à gaz, servant à faire connaître la marche de la décomposition.

Après un certain temps, l'expérience était arrêtée. L'analyse du liquide contenu dans les flacons et la détermination du poids de métal reçu par la lame négative permettaient de calculer les résultats.

Azotate d'argent.

Deux expériences ont été exécutées avec ce sel : la première sur une dissolution neutre, la seconde sur une dissolution acide.

Expérience n° I. — On soumet à l'expérience une dissolution neutre d'azotate d'argent.

On pèse l'électrode positif.

On verse les dissolutions dans les deux vases.

Volume versé dans le vase positif P. .	$27^{cc},7$
Volume versé dans le vase négatif N. . .	$28^{cc},6$

On fait passer le courant d'une pile de six éléments. L'expérience dure quarante-huit heures. On enlève le flacon, les électrodes, on lave, etc.

Les pesées des électrodes donnent :

Perte de poids de la lame P.	$0^{gr},140$
Poids d'argent déposé sur la lame N.	$0^{gr},140$

Chacune des dissolutions est évaporée dans une capsule avec de l'acide chlorhydrique. On fond le chlorure, on

pèse. Du poids du chlorure, on déduit :

Poids d'argent contenu dans la dissolution P.	$0^{gr},278$
Poids d'argent N........................	$0^{gr},138$
Total.....	$0^{gr},416$

Ce total est précisément égal au poids d'argent contenu dans la dissolution au début de l'expérience, puisque les 140 milligrammes d'argent, déposés au pôle négatif, se sont dissous au pôle positif.

Partageons ce poids, $0^{gr},416$, proportionnellement au volume de liquide introduit dans chaque partie de l'appareil, nous trouvons qu'avant le passage du courant, la dissolution négative contenait $0^{gr},211$. Mais à la fin elle n'en renferme que $0^{gr},138$. La perte de ce côté a donc été de $0^{gr},073$.

On voit par le même calcul que la perte de la dissolution positive a été $0^{gr},067$. Seulement dans ce dernier calcul, il faut tenir compte de l'argent dissous qui s'est introduit pendant l'expérience.

En résumé, 140 milligrammes d'argent se sont déposés. La dissolution positive en a perdu 67 et la dissolution négative 73. Le dépôt s'est donc formé à peu près également aux dépens des deux branches. Le résultat est presque exactement celui auquel on devait s'attendre d'après les idées généralement reçues sur le phénomène de la décomposition d'un sel.

Toutefois la petite anomalie qui apparaît encore ne doit pas être passée sous silence. Elle n'est pas la suite d'une erreur d'analyse : le dosage de l'argent n'en comporte pas d'aussi considérables, et même dans les conditions spéciales où je me trouvais, j'ai pu simplifier le procédé ordinaire en ramenant toute l'opération à une simple évaporation à douce température. Les incertitudes dans la mesure des volumes introduits dans chaque compartiment sont plus graves, il est vrai, mais elles ne peuvent amener qu'une

erreur de 1 à 2 milligrammes au plus. Ce n'est donc pas là qu'il faut chercher la raison de toute la différence observée. Une très-petite quantité d'acide, que le sel pourrait avoir retenu après la cristallisation ou même qui serait devenue libre pendant l'électrolyse, suffit pour en rendre raison : comme le prouve l'expérience suivante.

Expérience n° II. — J'ai préparé une dissolution d'azotate d'argent dans un état de concentration identique à celui de la dissolution précédente. Mais tandis que la première avait été employée neutre, celle-ci était décidément acide. Du reste, sauf cette différence, l'opération a été conduite comme la première. Pour me placer dans des conditions aussi semblables que possible à celles de la première expérience, je les ai exécutées toutes deux simultanément. Le même courant passait de l'un des appareils à l'autre.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution P.	$28^{cc},1$
Volume de la dissolution N.	$28^{cc},0$

Après le passage du courant,

Perte de poids de la lame P.	$0^{gr},140$
Poids d'argent déposé sur la lame N. . . .	$0^{gr},140$

Et d'autre part,

Poids d'argent contenu dans la dissolution P.	$0^{gr},349$
Poids d'argent contenu dans la dissolution N.	$0^{gr},069$

Si l'on calcule les résultats définitifs, on voit qu'avant le passage du courant la dissolution négative était chargée de $0^{gr},209$ d'argent, et que dans le cours de l'électrolyse elle a perdu 140 milligrammes, c'est-à-dire exactement le poids d'argent déposé. La perte de la dissolution positive a été nulle.

Ici nous retrouvons un des faits annoncés par MM. Daniell et Miller, et par M. Pouillet : nous constatons une profonde altération subie par la dissolution négative, tan-

dis que la dissolution positive est restée intacte ; nous constatons une de ces inégalités qui ont si vivement préoccupé les physiciens. Mais en même temps nous saisissons la cause qui l'a produite. Cette cause est la présence de l'acide libre. Il n'y a pas à en douter, car une dissolution neutre n'a rien présenté de semblable.

Je me suis expliqué ce rôle de l'acide en me rappelant deux faits connus : le pouvoir conducteur de l'eau acidulée (pouvoir que l'on utilise souvent en électrochimie), et l'action réductrice que peut exercer l'hydrogène naissant sur une dissolution saline. La théorie des phénomènes s'est alors développée d'elle-même. La voici : Le courant a trouvé sur son passage une dissolution complexe d'acide et de sel neutre ; il a traversé et décomposé de préférence le meilleur conducteur, l'eau acidulée. Le métal déposé n'est donc qu'un produit secondaire dû à l'hydrogène naissant ; il a été enlevé à la dissolution négative, parce que l'hydrogène n'a pu agir qu'au sein du liquide où il s'est dégagé. Quant à la dissolution positive, elle a dû rester intacte, puisqu'elle s'est trouvée comme soustraite à l'action du courant qui circulait à travers l'acide.

Cette explication me paraît incontestable, et je crois que les physiciens ne feront aucune difficulté de l'admettre. Toutefois je pense devoir donner quelque développement, sans cela je craindrais que ma pensée, exposée trop rapidement, ne fût mal comprise.

Il est bien entendu d'abord que je ne regarde pas le sel comme absolument soustrait à l'action du courant par suite de la présence de l'acide ; j'admets au contraire qu'il sert au passage d'une partie de l'électricité, mais d'une partie seulement. Dans l'expérience que j'ai citée, nous n'avons, il est vrai, constaté aucun indice de l'action directe du courant sur le sel. Il n'en faut pas conclure cependant que cette action a été nulle ; on doit seulement reconnaître qu'elle a été assez faible pour

s'être dissimulée au milieu des erreurs possibles de l'expérience.

Faut-il maintenant imaginer que chacun des corps qui forment le mélange, conduise le courant comme il l'aurait fait s'il avait été seul? Je n'affirme rien de pareil : ce serait une question nouvelle à étudier. Je dis seulement que, si le courant circule dans un mélange, il traverse et décompose de préférence le corps dont la conductibilité est la plus grande ; mais je ne me crois pas autorisé du tout à préciser dans quelle proportion la décomposition s'opère.

Je n'ai pas toutefois négligé la détermination des conductibilités. Elle était utile. Il fallait constater si le pouvoir conducteur de l'acide était réellement beaucoup plus grand que celui du sel qui s'y trouvait mélangé. J'ai fait cette détermination en opérant sur deux dissolutions d'acide azotique et d'azotate d'argent chargées l'une d'acide, l'autre de sel, comme l'avait été la dissolution soumise à l'action électrochimique. J'ai vu que si l'on représente par 1 la conductibilité de la dissolution saline, il faut représenter par 48 celle de l'eau acidulée (AzO^5, 150 HO).

Les valeurs des deux conductibilités sont, on le voit, très-différentes. Elles suffisent amplement pour expliquer le résultat obtenu, qui prend dès lors sa place au milieu de phénomènes déjà étudiés.

Azotate de cuivre.

Ce sel fut obtenu par la purification de l'azotate du commerce. Après plusieurs cristallisations, qui avaient surtout pour but d'enlever l'excès d'acide qu'il aurait pu contenir, le sel pur fut soumis à l'électrolyse.

Des expériences exécutées sur ce sel, au début de ce travail, alors que je cherchais à pénétrer la question, m'ont fait voir combien la neutralité était difficile à maintenir, si difficile, que je me suis vu forcé d'y renoncer ; l'acide se développe toujours pendant le cours de l'électrolyse. Mais si

je n'ai pu éviter sa présence et le trouble qu'elle apporte dans les phénomènes, j'ai reconnu du moins dans les expériences suivantes que le sel tend à disparaître également de chaque partie de la dissolution à mesure que l'influence perturbatrice de l'acide est écartée.

Expérience n° I. — Cette expérience fut faite exactement comme celles qui précèdent.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution P.....	26^{cc},7
Volume de la dissolntion N.....	26^{cc},7

On laisse passer un faible courant pendant quatre jours, et l'on trouve :

Perte de poids de la lame P....	0^{gr},0655
Poids de cuivre déposé sur N..	0^{gr},0690

L'analyse des deux dissolutions est faite par l'évaporation suivie de la calcination de l'azotate; on obtient, pour les poids d'oxyde de cuivre,

Poids d'oxyde de la dissolution P...	0^{gr},3015
Poids d'oxyde de la dissolution N..	0^{gr},1940

d'où il est aisé de déduire les pertes de chaque dissolution. On trouve que 25 milligrammes de cuivre ont disparu de la dissolution positive, et 44^{milligr},5 de la dissolution négative.

Ce résultat manifeste une inégalité considérable entre les poids de sel que chaque branche a perdus : ces poids sont à peu près dans le rapport de 1 à 2 ; ils sont loin de l'égalité. Mais aussi le liquide n'est pas resté neutre, 69 milligrammes de métal se sont déposés, et tout l'acide mis en liberté n'est venu enlever au pôle négatif que 65 milligrammes, insuffisants pour le neutraliser ; il est demeuré libre en partie : c'est lui qui a troublé le phénomène. On pourra s'en convaincre par les deux expériences qui suivent.

Expérience n° II. — S'il était possible d'étudier le phé-

nomène au premier moment, lorsque le courant commence à circuler dans la dissolution neutre, et que l'acide libre n'est pas encore présent, on saisirait avec certitude le mode vrai suivant lequel la décomposition s'opère. Mais la réalisation d'une telle idée me paraît impraticable. Dès que les premières particules de sel se décomposent, l'influence perturbatrice de l'acide prend naissance.

Toutefois l'acide ne se développe que peu à peu; son influence est faible d'abord, et les premiers milligrammes de métal qui se déposent, proviennent d'une dissolution presque neutre. Si donc nous arrêtons le courant lorsqu'un poids faible de métal aura recouvert le pôle négatif, nous pourrons obtenir un résultat voisin de la vérité.

Cette expérience fut répétée avec une dissolution identique à celle qui avait servi pour la première expérience.

Voici les résultats:

Volume de la dissolution P.	$27^{cc},75$
Volume de la dissolution N.	$27^{cc},70$

On laisse le courant traverser.

Perte de poids de la lame P.	$0^{gr},039$
Poids de cuivre déposé sur la lame N.	$0^{gr},040$

Les analyses donnent :

Poids de l'oxyde de cuivre de la dissolution P.	$0^{gr},286$
Poids de l'oxyde de cuivre de la dissolution N.	$0^{gr},229$

d'où l'on déduit que $16^{milligr},7$ ont disparu de la dissolution positive, et $23^{milligr},2$ de la dissolution négative.

Nous observons encore ici une inégalité entre les poids du sel que chaque dissolution a perdus; mais l'inégalité est proportionnellement beaucoup moindre. Elle a changé du double au simple par cette seule circonstance, que nous avons pris des dispositions plus favorables pour qu'une moindre quantité d'acide devînt libre.

Expérience n° III. — J'ai tenté dans cette nouvelle ex-

périence de toucher encore de plus près les résultats premiers de la décomposition. En conséquence, j'ai arrêté le courant lorsque 24 milligrammes de métal s'étaient déposés. Je me servais d'ailleurs de la même dissolution qui avait été employée dans les expériences précédentes.

Voici les résultats :

Volume de la dissolution négative N............	27^{cc},8
Ce volume contient, d'après les dosages des expériences n^{os} I et II, un poids de cuivre.........	0^{gr},205

On fait passer le courant ; après quatre jours, on l'arrête et l'on trouve :

Poids de cuivre déposé sur la lame N............	0^{gr},024
Poids de cuivre restant dans la dissolution N.....	0^{gr},192

De ces nombres, il est aisé de conclure que les dissolutions ont perdu :

La dissolution négative.....	0^{gr},013
La dissolution positive......	0^{gr},011

Si l'on compare ce résultat à ceux des expériences I et II, on voit se manifester la tendance à l'égalité entre les pertes effectuées par chaque dissolution. Cette égalité paraît donc une limite dont on s'approche à mesure que l'on prend plus de soin pour éviter la présence de l'acide libre.

Cette difficulté de maintenir neutre la dissolution saline s'est présentée dans toutes les expériences que je vais faire connaître. Une partie de l'acide devenait libre ; je l'ai constaté par la pesée des électrodes, avant et après le passage du courant. Toujours le poids de métal déposé était plus considérable que le poids de métal dissous, du moins quand je me servais d'une dissolution préalablement neutre. J'ai reconnu de plus que la dissolution négative perdait une plus forte quantité de sel que la dissolution positive. Mais cet acide devenu libre, dont les précédents observateurs

n'ont pas tenu compte, exige absolument une telle inégalité. Il lui donne naissance et par conséquent il l'explique.

Sulfate de zinc.

Je pensais rencontrer dans le sulfate de zinc un sel satisfaisant aux conditions que nécessitent ces expériences. J'étais persuadé que l'acide sulfurique et l'oxygène, développés au pôle positif sur la lame de zinc, s'en saisiraient, et que l'acide serait neutralisé.

Mais il n'en fut pas ainsi : l'acide resta libre en partie, et altéra la dissolution. A la fin de l'expérience, cette altération était arrivée à ce point, que 272 milligrammes s'étaient déposés au pôle négatif, tandis que 263 seulement s'étaient dissous au pôle positif. Le poids d'acide capable de former un sulfate avec 9 milligrammes de zinc, se trouvait donc en dissolution avec le sel neutre. La présence de cet acide doit, nous le savons déjà, rendre inégal le poids de sel décomposé dans chaque branche. C'est ce que le résultat suivant confirme.

110 milligrammes de zinc ont disparu de la dissolution positive, et 162 milligrammes de la dissolution négative.

Voici les détails de l'expérience.

Perte de poids de la lame P..........	$0^{gr},263$
Poids du zinc déposé sur la lame N....	$0^{gr},272$

Analyse des dissolutions.

Poids du zinc restant dans la dissol. P.	$0^{gr},380$
Poids du zinc restant dans la dissolut. N.	$0^{gr},067$

Conclusions.

Avant le passage du courant, chaque dissolution contenait :

La dissolution P....	$0^{gr},227$
La dissolution N.....	$0^{gr},229$

Par conséquent, les dissolutions ont perdu :

La dissolution P..... $0^{gr},110$
La dissolution N..... $0^{gr},162$

L'inégalité des pertes est très-sensible ; mais, loin de nous inviter à construire une théorie nouvelle, elle se présente comme une conséquence des faits déjà connus.

J'ai exécuté une seconde expérience avec la même dissolution, rendue préalablement acide.

Pendant le passage du courant, il ne s'est pas déposé de métal sur l'électrode négatif. On voyait d'abondantes bulles d'hydrogène s'y dégager. Ces bulles, malheureusement, agitaient les dissolutions et amenaient leur mélange.

Après le passage du courant, la pesée de l'électrode positif (zinc amalgamé) me fit reconnaître que $0^{gr},266$ de zinc s'étaient dissous. L'analyse des dissolutions indiqua que la dissolution négative s'était enrichie de 41 milligrammes de métal, aux dépens de la dissolution positive. Une partie importante de ces 41 milligrammes me paraît devoir être attribuée à un mélange occasionné par le dégagement de l'hydrogène. L'agitation produite par ce dégagement fait passer les liquides d'un compartiment à l'autre. Le sulfate de zinc, qui se forme par l'attaque de l'électrode positif, vient alors en partie dans la dissolution négative, et l'enrichit.

Chlorure de zinc.

J'ai tenté les mêmes expériences avec le chlorure de zinc. Il me semblait que la puissante affinité du chlore pour les métaux devait assurer la conservation de la neutralité. Il n'en fut pas ainsi. Tandis que sur l'électrode négatif il se formait un dépôt de métal pesant 87 milligrammes, 80 milligrammes seulement étaient enlevés à l'électrode positif. Du chlore restait donc libre à l'état naissant, et probablement il se combinait à l'hydrogène de l'eau pour donner de l'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, on doit s'attendre que le résultat de l'électrolyse indiquera la présence de l'acide. J'ai trouvé en effet que la dissolution positive perdait 31 milligrammes de métal ; la dissolution négative en perdait 56.

Sulfate d'argent.

Deux expériences exécutées sur ce sel, employé neutre au début, n'ont pas pu se continuer dans les conditions de neutralité primitive. Le liquide est devenu très-décidément acide. Le papier de tournesol accusait fortement la modification survenue ; et les pesées des électrodes ont montré que tout l'argent déposé au pôle négatif était loin de s'être dissous au pôle positif. Aussi on voit l'influence de l'acide se manifester énergiquement. L'inégalité entre les poids du sel enlevé à chaque branche apparaît très-saillante. Voici les résultats de deux expériences dont j'abrége les détails.

Expérience n° I. — Sur l'électrode négatif, il s'est déposé $0^{gr},155$ d'argent, et en même temps $0^{gr},064$ ont disparu de la dissolution positive, $0^{gr},091$ de la dissolution négative.

Expérience n° II. — Sur l'électrode négatif, il s'est déposé $0^{gr},070$ d'argent, et en même temps $0^{gr},030$ ont disparu de la dissolution positive, $0^{gr},040$ de la dissolution négative.

Je n'insiste pas sur ces deux expériences ; elles se discuteraient comme celles qui précèdent.

Sulfate de cuivre.

Ce sel a été préparé par l'action de l'acide sulfurique sur la tournure de cuivre. Calciné après addition d'acide azotique, il a été ensuite soumis à quatre cristallisations successives.

Les dissolutions ont été analysées par la méthode de M. Pelouze (1).

(1) En appliquant cette méthode je me suis heurté contre une difficulté

Les expériences que je vais citer ont été exécutées dans un tube en U, alors que je n'avais pas encore imaginé l'appareil qui m'a servi définitivement. Je les donne pour montrer le rôle de l'acide, mais je ne les présente pas comme fournissant des résultats précis. Dans un appareil tel qu'un tube en U, le mélange des dissolutions s'opère trop aisément.

Voici le résumé de deux expériences, l'une exécutée sur une dissolution acide, l'autre sur la même dissolution neutre à l'origine.

	Neutre.	Acide.
Après le passage du courant, on trouve sur l'électrode négatif un poids de cuivre...	0gr,150	0gr,150
La dissolution négative contenant au début un poids de cuivre..................	0gr,192	0gs,208
A la fin elle contient..................	0gr,112	0gr,063

Conclusions.

Perte de la dissolution négative..........	0gr,080	0gr,145
Perte de la dissolution positive..........	0gr,070	0gr,005

---

imprévue : la présence de l'acide sulfurique libre modifie la réaction mise à profit par M. Pelouze, au point de rendre les résultats tout à fait inexacts.

Voici une série d'analyses exécutées sur une même dissolution de sulfate de cuivre étudiée à des états d'acidité différents.

Première expérience. — 10 centimètres cubes de la dissolution ne contenant pas d'acide en excès exigent pour leur analyse 21cc,4 de la dissolution de sulfure.

Deuxième expérience. — 10 centimètres cubes de la même dissolution rendus acides (1 centimètre cube d'acide sulfurique concentré) exigent 23cc,6 de la dissolution de sulfure.

Troisième expérience. — 10 centimètres cubes de la dissolution de sulfate de cuivre rendus plus fortement acides (2 centimètres cubes d'acide sulfurique) exigent 24cc,1 de sulfure de sodium.

Quatrième expérience. — 10 centimètres cubes nouveaux acidifiés par 4 centimètres cubes d'acide concentré ont exigé 24cc,3 de sulfure de sodium.

Toutefois, comme la méthode de M. Pelouze est très-expéditive, j'ai tenu à la conserver. Voici comment j'opérais. Je précipitais le cuivre par la potasse comme on le fait d'habitude, et après un lavage sommaire je dissolvais l'oxyde dans l'acide azotique, et c'est alors seulement que je me servais du sulfure de sodium titré.

La signification de ces deux résultats est nette. Avec la dissolution primitivement acide, le sel disparaît presque entièrement de la branche négative seule. La décomposition n'est qu'un phénomène secondaire. Avec la dissolution primitivement neutre, le résultat est tout différent, et la faible inégalité entre l'appauvrissement des deux branches trouve sa raison dans ce fait, que la neutralité ne s'est pas conservée.

Je terminerai cette série en citant une dernière expérience facile à répéter, et qui met en évidence le rôle de l'acide sans que l'on soit obligé d'exécuter l'analyse.

On introduit des volumes égaux d'une même dissolution de sulfate de cuivre dans deux tubes en U, aussi semblables que possible. On verse dans l'un d'eux un volume d'acide sulfurique, dans l'autre le même volume d'eau distillée, puis on agite. Par ce procédé, on obtient des dissolutions toutes deux dans le même état de concentration. Mais l'une est rendue acide, l'autre est conservée neutre. On fait alors circuler un même courant à travers les deux appareils placés l'un à la suite de l'autre. La dissolution contenue dans la branche négative de chaque tube se décolore, mais la décoloration est beaucoup plus rapide là où l'acide libre a été ajouté. Un simple coup d'œil suffit pour donner une idée exacte de la différence entre les deux modes de décomposition.

Acétate d'argent.

Jusqu'à présent tous les sels que nous avons étudiés ont présenté cette analogie, que la dissolution la plus appauvrie après le passage du courant était la dissolution négative. Tous les physiciens qui se sont occupés de la question sont arrivés au même résultat. Je crois l'avoir expliqué. Cependant M. Hittorf cite un sel qui fait exception : c'est l'acétate d'argent. Le savant physicien a trouvé, en traitant une dissolution neutre, que la branche positive était celle qui éprouvait la perte la plus considérable.

Je ne pense pas devoir m'arrêter longuement sur ce fait particulier. Il se présente dans des conditions qui exigeraient une étude toute spéciale. L'acide organique qui entre dans la composition du sel est un élément dont il faudrait reconnaître l'influence. Il amène une complication nouvelle à démêler. Ce serait une grande question à traiter : celle de l'électrolyse des matières organiques.

Ajoutons que l'expérience de M. Hittorf dura très-longtemps (quatre jours), et il est bien peu probable que les liquides des deux compartiments de son appareil ne se soient pas mélangés pendant ce temps, car ils communiquaient par une surface extrêmement large. Il me semble qu'une exécution rapide des expériences pouvait seule donner aux résultats la certitude suffisante.

§ III. — *Décomposition des sels alcalins et terreux.*

La dissolution neutre d'un sel alcalin ou terreux cesse d'être neutre, aussitôt qu'un courant la traverse. Elle devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif. Dès lors l'action du courant ne s'exerce plus uniquement sur le sel, mais elle s'exerce sur un mélange complexe de sel, d'acide et d'alcali.

Jusqu'à présent les physiciens ne se sont point préoccupés du rôle que pouvaient jouer ces deux substances nouvelles introduites au sein de la dissolution : ils n'ont pas cherché comment elles pourraient modifier le phénomène principal, et même ils ont admis tacitement que leur influence était nulle ou tout au moins négligeable.

J'ai reconnu cependant que l'acide et l'alcali, mélangés à la dissolution saline neutre, donnent naissance aux phénomènes découverts par MM. Daniell et Miller et par M. Pouillet.

J'y ai été conduit en étudiant séparément le rôle de chacun de ces corps. Voici les résultats de ces recherches :

1°. Quand le courant traverse une dissolution saline con-

stamment acide dans la moitié où plonge le pôle positif, constamment neutre dans l'autre moitié, on trouve que le sel disparaît inégalement des deux côtés. C'est la branche positive qui s'appauvrit le moins.

2°. Quand le courant traverse une dissolution toujours neutre près du pôle positif, toujours alcaline près du pôle négatif, le résultat est inverse du précédent. C'est de la branche négative que le sel disparaît en plus petite quantité.

3°. Enfin, si le courant traverse une dissolution constamment neutre des deux côtés, les deux parties de la dissolution perdent des quantités égales de sel.

Voici trois expériences exécutées avec le sulfate de potasse : elles prouvent ce que je viens d'avancer.

Pour les exécuter, je me suis servi, *fig* 2, d'un tube en U,

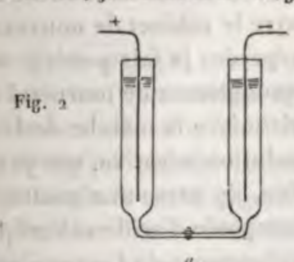


Fig. 2

dont les deux branches verticales assez larges (2 centimètres de diamètre) sont réunies par un tube long et étroit (longueur, 7 centimètres; diamètre, 2 millimètres). Un robinet de verre *a*, placé au milieu du tube de communication, permet de séparer les liquides des deux branches, quand la sûreté des manipulations l'exige : ce qui arrive plusieurs fois dans le cours de chaque opération.

Expérience n° I. — J'ai recherché dans cette expérience comment s'opérait la décomposition, lorsque la dissolution positive se trouvait mêlée avec un excès d'acide, et que la dissolution négative était maintenue à l'état neutre.

La condition à laquelle doit satisfaire le liquide placé au pôle positif est facile à remplir. Elle le sera complétement

par une certaine quantité d'acide introduite à l'avance.

Quant à satisfaire à cette autre condition que la dissolution négative reste toujours neutre, j'y suis parvenu en neutralisant par une liqueur acide titrée l'alcali, dès que le courant le faisait apparaître. Mais, en même temps, afin que l'égalité de niveau pût se maintenir dans les deux branches sans que le liquide de l'une passât dans l'autre, j'avais soin de verser dans la branche positive un volume égal de la même liqueur titrée.

Voici l'opération détaillée :

Je verse dans le tube en U une dissolution saline neutre qui se met de niveau dans les deux branches. Je ferme le robinet. J'introduis poids égaux d'acide et d'eau : l'acide dans la branche positive, l'eau dans la branche négative ; et, après avoir agité, j'ouvre le robinet de nouveau.

L'expérience est préparée : je fais passer le courant.

Au moyen de quelques gouttes de tournesol rougi introduites d'avance, je puis suivre la marche de la décomposition. Sitôt que la dissolution négative, que je ne perds pas de vue, devient alcaline, j'y verse une goutte, quelquefois deux, d'une liqueur composée d'acide sulfurique étendu et titrée d'avance. Immédiatement de l'autre côté, je verse la même liqueur et en même quantité.

Je continue ainsi tout le temps que l'expérience se prolonge.

Je sais d'ailleurs la quantité d'acide introduite à chaque instant, car l'acide est contenu dans deux burettes graduées, l'une affectée au service de la branche positive, l'autre de la branche négative.

L'expérience a duré sept heures.

J'ai trouvé la dépense de chaque burette égale à $6^{cc},7$, et, d'après le titre de l'acide, j'en ai conclu que $0^{gr},645$ de sulfate de potasse ont été reformés dans la dissolution négative aux dépens de l'alcali libre, développé par l'action électrochimique.

Je procède à l'analyse des dissolutions.

A cet effet, je les introduis dans deux capsules de porcelaine. Je neutralise l'acide libre de la dissolution positive au moyen d'une solution de potasse titrée; et j'évapore à sec.

Les poids du sulfate de potasse contenu dans chaque capsule sont :

Poids de sel de la capsule P. . . .	$4^{gr},156$
Poids de sel de la capsule N. . . .	$1^{gr},113$

Pour connaître le poids de sulfate de potasse que renfermait la dissolution positive à la fin de l'expérience, il faut retrancher de $4^{gr},156$ le poids $3^{gr},443$ de sulfate que l'on a formé lors de la neutralisation de l'acide libre. Il reste $0^{gr},713$.

De même du poids $1^{gr},113$, trouvé par l'évaporation de la dissolution négative, retranchons $0^{gr},645$, poids de sulfate formé par la neutralisation de l'alcali, nous obtiendrons la quantité du sel primitivement introduit qui n'a pas été détruite dans la branche négative : c'est $0^{gr},468$.

En résumé : les deux dissolutions renfermaient le même poids de sulfate au commencement de l'expérience, tandis qu'après le passage du courant, elles contiennent des poids inégaux. La dissolution positive est celle qui s'est le moins appauvrie. L'acide libre qui s'y trouvait mélangé semble l'avoir préservée de l'action du courant.

Expérience n° II. — Cette seconde expérience avait pour but d'étudier l'action de l'alcali qui se développe au pôle négatif. Elle fut exécutée dans les conditions convenables pour que la présence de cet alcali fût la seule cause qui troublât le phénomène de décomposition du sel neutre.

Dans ce but, j'ai suivi le même mode d'opérer que dans la première expérience.

La dissolution négative était rendue fortement alcaline au début; la dissolution positive était conservée neutre pen-

dant toute l'opération au moyen d'alcali titré. Tout était d'ailleurs conduit, même dans les détails, comme nous l'avions fait dans le premier cas.

Lorsque l'expérience fut arrêtée, 6^{cc},85 de dissolution alcaline avaient été dépensés par chaque burette. On neutralise. On évapore à sec, et l'on trouve :

Poids de sel de la dissolution P.	1^{gr},100
Poids de sel de la dissolution N.	3^{gr},085

Ces deux poids renferment les poids de sulfate qui ont échappé à la décomposition, et les poids de sel formés quand on a neutralisé l'acide et l'alcali. Si l'on retranche ces derniers poids, on a définitivement pour les poids du sulfate qui n'a pas été décomposé.

Poids de sel contenu dans la dissolution P...	0^{gr},340
Poids de sel contenu dans la dissolution N. .	0^{gr},554

Ce résultat est analogue au précédent. Au commencement de l'expérience, les deux branches du tube contenaient la même quantité de sel; à la fin, elles en renferment des quantités inégales. C'est la branche positive qui s'est principalement appauvrie. La dissolution négative a donc été préservée par l'alcali qui s'y trouvait dilué.

Expérience n° III. — Dans cette expérience, je me suis proposé de rechercher comment la décomposition s'opère quand les deux dissolutions restent neutres pendant le passage du courant.

Je suis arrivé très-approximativement à ce but, en neutralisant l'acide et l'alcali dès qu'ils apparaissent dans chaque branche. Je le fais au moyen de liqueurs titrées qui peuvent se neutraliser l'une l'autre à volume égal.

Pendant la décomposition, je verse donc goutte à goutte la liqueur titrée alcaline dans la branche positive, la liqueur titrée acide dans la branche négative, de façon à maintenir la neutralité des dissolutions.

L'expérience a été arrêtée lorsque la dépense de chaque burette s'est trouvée égale à $6^{cc},6$ correspondant à $0^{gr},635$ de sel décomposé.

Après évaporation à sec, je pèse et trouve :

Poids de sel contenu dans la dissolution P...	$0^{gr},905$
Poids de sel contenu dans la dissolution N. .	$0^{gr},899$

Ces deux poids sont égaux dans les limites de précision que comporte ce genre d'expérience.

Ainsi, nous constatons que la décomposition du sel neutre s'est opérée aux dépens des deux dissolutions. Le sel décomposé a disparu de l'une et de l'autre en égale quantité. Nous ne retrouvons plus les inégalités si singulières qui accompagnent le phénomène quand la neutralité du sel est altérée.

Nous venons de reconnaître l'influence de l'acide et de l'alcali ; nous avons mesuré la valeur des perturbations que ces deux éléments font subir au phénomène principal : nous devons maintenant chercher à pénétrer plus intimement leur mode d'action, et tâcher d'expliquer comment il peut se lier à l'ensemble des théories électrochimiques.

L'explication me paraît devoir se rattacher à la conductibilité de l'acide et de l'alcali. Elle est identique à celle que j'ai donnée pour rendre compte des phénomènes offerts par la décomposition des sels métalliques ; je ne pense pas devoir la développer longuement. Je me contenterai de la formuler.

Le courant qui traverse une dissolution acide ou alcaline ne chemine pas tout entier à travers le sel, il passe en partie par la voie qui lui offre l'acide ou l'alcali. C'est ainsi que la présence de l'un ou l'autre de ces corps semble préserver le sel de la décomposition.

J'ai soumis cette manière de voir à un certain nombre d'épreuves, et j'ai toujours reconnu qu'elle rendait compte des faits observés. Aucun ne l'a contredite.

Comme exemple, je rapporterai mes expériences sur l'azotate de potasse.

Azotate de potasse.

Ce sel est formé d'un acide dont la conductibilité est considérable : l'acide azotique est deux fois plus conducteur que la potasse. Ce fait conduit à penser que ces deux corps exerceront une influence inégale pendant la décomposition. L'expérience a justifié cette prévision. L'azotate de potasse soumis à l'électrolyse a été préservé de l'action du courant principalement dans la branche positive où l'influence de l'acide s'exerçait.

L'appareil, *fig.* 3, dont je me suis servi dans les expé-

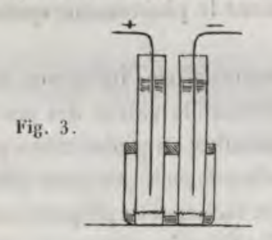


Fig. 3.

riences qui suivent se compose de deux tubes fermés à leur partie inférieure par un diaphragme membraneux. Ces deux tubes fixés l'un à côté de l'autre dans un vase cylindrique, au fond duquel ils parviennent, reçoivent la dissolution positive et la dissolution négative. On les met en communication au moyen d'une petite quantité de la dissolution saline (2 centimètres cubes) que l'on verse dans le vase où ils pénètrent.

Expérience n° I. — Dans cette expérience, j'ai décomposé la dissolution neutre; mais j'ai abandonné l'action à elle-même : je ne me suis pas occupé de neutraliser l'acide et l'alcali dès qu'ils se sont présentés. Après avoir arrêté le courant, j'ai vu que le sel avait disparu surtout de la branche négative.

Voici le tableau de l'expérience.

Avant le passage du courant, on verse la dissolution saline dans chaque tube avec une burette graduée.

Volume contenu dans le tube P......	$21^{cc},2$
Volume contenu dans le tube N.	$21^{cc},0$

Ces volumes de dissolution contiennent les poids suivants d'azotate de potasse :

Poids du sel de la dissolution P......	$1^{gr},601$
Poids du sel de la dissolution N......	$1^{gr},586$

Après le passage du courant, on neutralise l'alcali libre en N ; il faut employer $5^{cc},7$ d'acide azotique titré, qui forment $1^{gr},177$ de sel. On évapore à sec ; on pèse et l'on trouve

Poids du sel de la dissolution P......	$1^{gr},137$
Poids du sel de la dissolution N......	$2^{gr},050$

Retranchons de ce dernier poids le poids de sel formé par la neutralisation de l'alcali. Comparons ensuite la quantité d'azotate qui reste dans chaque branche à celle qui avait été introduite. Nous verrons que les pertes se sont réparties comme il suit :

Perte de la dissolution P....	$0^{gr},464$
Perte de la dissolution N....	$0^{gr},713$

Ainsi la perte a été proportionnellement moindre au sein du liquide qui s'est trouvé préservé par la présence d'un élément de conductibilité considérable.

Expérience n° II. — J'ai tenté d'exagérer le phénomène en rendant, dès le début, la dissolution positive acide, la dissolution négative alcaline, et cela, comme elles l'auraient été après une action prolongée du courant. J'ai complétement réussi.

Voici les résultats.

Les deux dissolutions, soumises à l'expérience, avaient

pour volumes :

La dissolution P.... 18^{cc},8
La dissolution N.... 18^{cc},7

Lorsqu'on arrêta l'expérience, 0^{gr},932 de sel avaient été décomposés.

On trouva que ce sel avait disparu de chaque branche dans les proportions suivantes :

Perte de la dissolution P.. 0^{gr},288
Perte de la dissolution N.. 0^{gr},644

Ces pertes sont très-inégales; elles le sont beaucoup plus que celles que nous avons constatées dans le cas précédent. C'est une confirmation de l'explication que nous avons présentée.

Expérience n° III. — J'ai rendu l'inégalité encore plus considérable, en laissant à l'état neutre la dissolution négative et en rendant, dès le début, la dissolution positive décidément acide.

J'ai conduit d'ailleurs l'opération comme je l'avais déjà fait précédemment. Je n'insisterai pas.

Lorsque l'on arrêta l'action du courant, 0^{gr},785 d'azotate de potasse avaient été décomposés. Les pertes de chaque dissolution étaient :

Perte de la dissolution P.. 0^{gr},224
Perte de la dissolution N.. 0^{gr},561

Le rapport des pertes est ici plus loin de l'égalité qu'il ne l'avait été jusqu'à présent. Ainsi toute cause qui tend à faire prédominer l'action de l'acide, diminue la perte de la branche positive. Le rôle de l'acide ne laisse aucun doute.

Expérience n° IV. — Je suis arrivé à diminuer la perte de la branche négative, en rendant alcaline la dissolution contenue dans cette branche. Quant à la dissolution contenue dans la branche positive, elle était neutre au début, mais elle devenait acide par le passage du courant.

J'ai trouvé, après la décomposition de 1^{gr},017 de sel, que

les pertes de chaque dissolution étaient :

Perte de la dissolution P. . $0^{gr},427$
Perte de la dissolution N. . $0^{gr},590$

Ce rapport entre les pertes s'approche de l'unité plus que dans toutes les expériences précédentes. Il est évident qu'on pourrait le rendre égal à 1, par une plus forte dose d'alcali.

Azotate de soude.

Avec l'azotate de soude, j'ai obtenu des résultats semblables. Je vais faire connaître rapidement deux expériences exécutées avec ce sel.

Expérience n° I. — La dissolution employée est neutre. Après le passage du courant, $1^{gr},464$ de ce sel a été décomposé et les pertes des deux branches se sont réparties ainsi qu'il suit :

Perte de la dissolution P. . $0^{gr},612$
Perte de la dissolution N. . $0^{gr},852$

Expérience n° II. — La dissolution P a été rendue préalablement acide.

Par le passage du courant $0^{gr},997$ de sel ont été décomposés et les pertes se sont réparties ainsi qu'il suit :

Perte de la dissolution P. . $0^{gr},286$
Perte de la dissolution N. . $0^{gr},711$

Sulfate de magnésie.

Ce sel, en se décomposant, donne un acide soluble qui se mélange à la dissolution positive, et un alcali insoluble qui se dépose au pôle négatif. De là j'ai dû penser que le sulfate de magnésie devait disparaître inégalement dans les deux branches : la branche négative doit perdre la majeure partie du sel décomposé. Les phénomènes se sont passés ainsi que je l'avais prévu. J'ai opéré comme dans les expériences précédentes.

Un volume de 55^{cc},2 d'une dissolution neutre a été versé dans l'appareil : il contenait 5^{gr},537 de sel. Lorsque le courant fut arrêté, 1^{gr},557 de sulfate de magnésie avaient subi la décomposition. Les pertes étaient les suivantes :

Perte de la dissolution P....	0^{gr},541
Perte de la dissolution N....	1^{gr},016

Chlorures alcalins.

J'ai tenté quelques expériences sur les chlorures alcalins; mais je me suis vu obligé de ne pas les poursuivre. Au pôle positif, il se formait des quantités considérables de perchlorate. La dissolution devenait dès lors complexe, elle contenait dans la partie voisine du pôle positif : chlorure, chlorate, perchlorate et acide chlorhydrique. J'ai pensé ne pas devoir m'engager dans l'étude d'une telle complication.

Carbonate de soude.

Lorsqu'on décompose le carbonate de soude, il s'opère un dégagement d'acide carbonique au pôle positif. Cet acide s'unit au carbonate neutre au milieu duquel il se développe; de là formation de bicarbonate. La dissolution soumise à l'action du courant se trouve alors contenir, près du pôle positif le carbonate neutre mélangé avec du bicarbonate, et près du pôle négatif le carbonate neutre mélangé avec de la soude en excès. C'est sur cet ensemble de dissolution que l'action de la pile continue à s'exercer.

Quand le courant passera à travers le liquide voisin du pôle positif, il ne pourra le faire que par l'électrolyse du sel qui s'y trouve. Toute son action s'exercera pour en dépouiller ce liquide; tandis que cette action s'exercera dans la dissolution négative, en partie sur l'alcali, en partie sur le sel, dont elle détruira une moindre quantité. Ainsi les deux moitiés de la dissolution doivent être dépouillées de sel très-inégalement. C'est ce que l'expérience a justifié.

MM. Daniell et Miller (1) ont vu que si l'on décompose le carbonate de soude, c'est la partie de la dissolution placée dans le compartiment positif qui s'appauvrit le plus promptement.

Conclusions.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

1°. Lorsqu'un courant traverse une dissolution d'un sel métallique, il décompose le sel : l'eau ne joue d'autre rôle que celui du dissolvant.

Le sel disparaît en égale quantité près de chaque pôle.

2°. Si la dissolution est rendue acide, l'eau acidulée et le sel sont tous deux décomposés : une partie du dépôt métallique est due à une action secondaire exercée par l'hydrogène naissant.

Le sel disparaît en quantité inégale près de chaque pôle.

3°. Une dissolution qui ne contient pas d'acide en excès, avant le passage du courant, en renferme aussitôt que le courant arrive à la traverser.

Ce développement d'acide n'est pas évité le plus souvent, même quand on emploie pour électrode positif un électrode soluble.

4°. C'est à la présence de cet acide que j'attribue les pertes inégales subies par chaque moitié d'une dissolution métallique soumise à la décomposition électrochimique.

5°. Lorsqu'un courant traverse une dissolution d'un sel alcalin ou terreux, il fait apparaître aux pôles les éléments du sel : l'acide et la base.

Cet acide et cette base livrent passage à une partie du courant, et préservent de la décomposition le sel auquel ils sont mélangés.

L'action préservatrice est plus ou moins puissante, selon la conductibilité de chacun des éléments.

---

(1) *Philosophical Transactions*, année 1844, page 7.

6°. C'est à la présence de cet acide et de cette base que j'attribue les pertes inégales subies par chaque moitié d'une dissolution d'un sel alcalin ou terreux, quand on la décompose par la pile.

REMARQUES SUR LES DISSOLUTIONS DE QUELQUES CARBONATES ET NOTAMMENT DU CARBONATE DE CHAUX;

PAR M. A. BINEAU,
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

Extrait d'un travail sur les carbonates terreux et les principaux oxydes métalliques, qui sera publié dans le tome VII des *Mémoires de l'Académie de Lyon* (section des Sciences).

Les déterminations numériques que j'aurai à mentionner ont été le plus souvent obtenues par l'emploi de méthodes alcalimétriques. Afin de rendre aisé à saisir le terme de la saturation des carbonates au moyen de l'acide titré très-étendu mis en œuvre (il contenait $0^{gr},500$ d'acide sulfurique anhydre par litre), j'ai eu recours, pour dégager l'acide carbonique mis en liberté, à la chaleur appliquée avec précaution, ou à l'ébullition sous le récipient de la machine pneumatique. La liqueur acide titrée était ajoutée soit en une seule fois, soit à plusieurs reprises, de manière à rester finalement en excès; puis la quantité exédante était évaluée par de l'eau de chaux titrée.

Pour de telles recherches, le tournesol du commerce ne peut constituer un réactif suffisamment sensible. Il faut, sinon le dépouiller complétement des matières alcalines qui l'accompagnent, du moins en réduire presque exactement la dose à ce qu'exigent, pour donner une dissolution bleue, les principes colorants de ce produit, lesquels sont rouges à l'état d'isolement, disent les auteurs qui en ont fait une étude spéciale.

L'élimination des carbonates que contient le tournesol peut être facilement effectuée en ajoutant à sa décoction un léger excès d'acide énergique, chassant l'acide carbonique par l'ébullition, puis neutralisant l'acide qui reste au moyen d'eau de chaux versée avec ménagement. Pour atteindre le même but et épurer davantage la couleur réactive, on peut aussi, après concentration préalable de la liqueur bleue jusqu'à consistance sirupeuse, y ajouter un excès d'acide acétique, puis éloigner à la fois et cet excès d'acide et les acétates par des lavages à l'alcool, qui n'emportent que très-peu de matières colorées. Ce mode de préparation, dont je me suis habituellement servi, m'a fourni un produit teignant l'eau tantôt en bleu, tantôt en violet plus ou moins rougeâtre. En tous cas, comme il suffisait d'un centième de milligramme d'acide ou d'alcool pour changer en sens inverse la nuance de la goutte demandée par mes essais, j'ai d'ordinaire employé pour ainsi dire sans distinction la liqueur colorée, qu'elle tirât plus spécialement soit sur le bleu, soit sur le rouge.

Carbonate de chaux.

Solubilité du carbonate de chaux sans excès d'acide. — Pour étudier la solubilité du carbonate de chaux dans l'eau, j'ai examiné tantôt des dissolutions obtenues en agitant l'eau pure pendant longtemps avec un excès de ce sel, tantôt celles qui résultaient de la réaction d'un léger excès d'un sel calcique sur le carbonate de soude en dissolution extrêmement étendue, tantôt l'eau commune calcaire, d'où l'excès d'acide carbonique avait été dégagé par une ébullition prolongée. De mes expériences ont découlé des nombres qui, sans présenter une extrême discordance, varient bien au delà des limites que comporte le degré d'exactitude du procédé mis en usage. C'est qu'à l'action qu'a pu exercer le verre sur les liqueurs examinées, est venue s'en joindre une autre, que je ne pensais nullement capable d'influer sur mes dis-

solutions, avant l'époque de mes derniers essais : je veux parler de l'action de l'acide carbonique de l'air dont il sera question ci-dessous.

En définitive, d'après les données auxquelles j'ai le plus lieu de me confier, la quantité de carbonate calcaire qui sature un litre d'eau pure paraît se réduire à environ $0^{gr},016$, et ne peut s'éloigner du nombre $0^{gr},02$, soit $\frac{1}{50000}$ du poids de l'eau. Ce résultat concorde avec celui qu'a obtenu récemment M. Peligot. Mes expériences m'ont fait voir en outre que la solubilité du carbonate n'éprouve aucun accroissement saillant quand la température est portée vers 100 degrés.

Aptitude du carbonate de chaux à retenir en dissolution ou à y fixer l'acide carbonique. — On sait depuis longtemps que l'acide carbonique augmente singulièrement la solubilité du carbonate de chaux dans l'eau. A cela on doit ajouter qu'à son tour le carbonate de chaux communique au gaz acide carbonique une aptitude spéciale à se maintenir ou à entrer en dissolution. L'intensité du pouvoir qu'a l'acide carbonique pour favoriser la dissolution du carbonate est loin d'être en rapport exact avec l'abondance du gaz dissous, et si la dose de celui-ci s'élève progressivement, l'accroissement successif de solubilité qui en résulte pour le sel devient de moins en moins prononcé ou même s'annule tout à fait. Pareillement l'efficacité du carbonate de chaux pour mettre obstacle au dégagement du gaz acide carbonique se révèle avec d'autant plus d'intensité, que les substances considérées se présentent en proportions plus exiguës.

Lorsque le poids de carbonate de chaux tenu en dissolution dépasse les 2 ou 3 dix-millièmes de celui de l'eau, le dégagement du gaz acide carbonique qui l'y accompagne n'en est que médiocrement retardé d'abord, et une précipitation graduelle du sel est, comme l'on sait, la conséquence de ce dégagement. Mais que dans l'eau la proportion de carbonate descende à 0,0001 ou au-dessous, une proportion à

peu près chimiquement équivalente d'acide carbonique sera retenue assez fortement pour ne plus s'échapper que très-lentement ou bien pour ne plus s'échapper du tout aux températures atmosphériques, soit au contact de l'air, soit dans le vide.

Ce résultat que rendent important les conséquences qui en découlent dans la nature, j'ai été conduit à le soupçonner à la suite de mes observations analytiques sur les eaux du bassin du Rhône. Je l'ai ensuite constaté à diverses reprises, tantôt sur des eaux empruntées à des sources ou à des rivières, tantôt sur des dissolutions artificielles dont la composition a été établie à la fois par synthèse et par analyse. L'acide carbonique fut dosé par la méthode décrite dans les *Annales de la Société d'Agriculture de Lyon*, tome V de la 2me série (1853), page 82. Elle permettait un degré d'approximation suffisant, et il m'eût été difficile de lui en substituer une autre.

Il est extrêmement aisé de mettre immédiatement en évidence l'influence fixatrice du carbonate de chaux à l'égard du gaz acide carbonique au sein de l'eau. Qu'on prenne deux portions pareilles d'une eau contenant ces deux corps, que l'on ajoute dans l'une d'elles seulement l'acide sulfurique nécessaire à la neutralisation du carbonate, puis qu'on les abandonne ensemble soit pendant quelques minutes dans le vide, soit pendant quelques heures à l'air libre; cela fait, que l'on détermine la proportion d'acide carbonique dissous dans l'une et dans l'autre. La portion où l'acide n'aura pas été ajouté offrira sensiblement autant de gaz acide que d'abord, pourvu qu'il n'y existât qu'en faible proportion et avec accompagnement d'une quantité équivalente de carbonate. Mais l'autre portion où l'acide sulfurique aura, en s'emparant de la chaux, doublé la dose d'acide libre (ou tout au moins non neutralisé), en contiendra au contraire ordinairement beaucoup moins, ou même elle en sera complétement dépouillée.

Après une série d'expériences de cette sorte, j'ai abandonné à l'air des dissolutions de carbonate de chaux avec excès d'acide. J'ai vu alors le carbonate y rester à la dose de $0^{gr},02$ par litre, quand la température était d'environ 10 à 12 degrés; en été, cette dose fut presque moitié moindre. Les liqueurs plus concentrées et celles qui étaient plus étendues arrivèrent d'ailleurs sensiblement au même point. Quant à l'acide carbonique, la quantité en fut chimiquement équivalente à celle du carbonate, ou fort peu s'en fallut.

L'évaporation sous le récipient de la machine pneumatique, à côté de chaux vive, a donné lieu à des résultats analogues à ceux qui avaient été observés à l'air libre. Toutefois, la chaux, en dépouillant totalement d'acide carbonique l'atmosphère raréfiée en contact avec l'eau, a occasionné un plus grand affaiblissement dans la dose de gaz acide et de carbonate restés en dissolution. L'abaissement du titre ne s'est pas montré moindre dans la même eau, après qu'elle eut été abandonnée pendant dix jours sous une cloche où l'air confiné avait la pression de l'atmosphère, et où se trouvaient de la chaux vive et de la potasse caustique.

Quoi qu'il en soit, malgré le voisinage des matières les plus aptes à absorber le gaz acide, l'eau, sous l'influence de carbonate de chaux, en a encore conservé une dose facile à apprécier.

Tout exiguë que soit la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air naturel, l'attraction du carbonate calcaire est de nature à se manifester aussi à son égard en présence de l'eau. Elle rend ce gaz capable de quitter l'atmosphère pour se dissoudre à des doses bien supérieures à celle que prendrait l'eau pure. C'est ce que montrent les expériences suivantes.

Une eau chargée de carbonate de chaux, qui avait accusé $0^{gr},02$ de carbonate par litre sans acide carbonique, fut abandonnée au fond de deux capsules plates dont une seule avait

reçu du carbonate de chaux, qui fut de temps en temps mis en suspension. Après vingt-quatre heures, on a trouvé dissous dans le liquide de la dernière, au lieu des proportions ci-dessus, $0^{gr},06$ de carbonate et $0^{gr},024$ d'acide carbonique, puis dans le liquide de l'autre, $0^{gr},03$ de carbonate avec $0^{gr},017$ d'acide carbonique : ici l'accroissement du carbonate calcaire fut un simple effet de concentration par évaporation (1).

En résumé, il m'est permis de regarder actuellement comme établi : que la dispersion, depuis si longtemps remarquée, de l'acide carbonique dissous dans les eaux calcaires, ne s'effectue pas dans tous les cas possibles de contact avec l'atmosphère; qu'elle n'a lieu, à froid, que jusqu'à une certaine limite, variable avec la température; qu'au-dessous de cette limite, l'exposition de l'eau à l'air, loin d'y produire un appauvrissement en gaz carbonique et en car-

---

(1) Les chimistes ont souvent eu l'occasion d'observer la formation spontanée de cristaux de bicarbonate dans les solutions concentrées de carbonate neutre de potasse exposées à l'air. Mais je ne crois pas que l'on ait jamais constaté une action de l'acide carbonique atmosphérique sur le carbonate de soude. Les observations de M. H. Rose sur le bicarbonate de cette base sont de nature à faire assez rationnellement supposer que ce sel a peu de tendance à se produire, et elles peuvent faire écarter la pensée que, dans les recherches où il importe que la soude soit à l'état de carbonate neutre, il y ait jamais quelque danger à employer une dissolution laissée en contact prolongé avec l'air. Effectivement M. H. Rose a vu le bicarbonate sodique, notablement moins stable que celui de potasse, n'exiger que deux dissolutions et évaporations successives à froid pour se convertir tout entier en sel neutre.

Après avoir constaté l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère par le carbonate de chaux en présence de l'eau, j'ai dû présumer l'existence d'une propriété semblable, plus prononcée encore dans le carbonate de soude; cette présomption s'est confirmée.

Une solution de carbonate de soude, à $6^{gr},63$ de sel sec par litre, ayant été abandonnée pendant un jour dans un courant d'air qui entraîna en vapeur près du quart du liquide, fixa un peu plus de $\frac{1}{5}$ de l'acide carbonique qu'eût demandé la transformation totale du carbonate en bisel. Dans les mêmes circonstances, une dissolution dix fois plus étendue absorba les $\frac{2}{3}$ de l'acide nécessaire pour le changer en bicarbonate.

bonate de chaux, est capable d'y occasionner une concentration avec accroissement dans les quantités relatives de ces substances.

Par là s'explique le fait, qui a été maintes fois signalé sans avoir été approfondi, de l'existence de sources et de cours d'eau, qui, malgré des doses notables de calcaire, ne donnent lieu à aucune incrustation. Mes expériences montrent que telles devront être, par exemple, aux températures ordinaires, les eaux qui renferment en dissolution seulement $0^{gr},1$ de carbonate de chaux par litre.

Indépendamment des autres effets utiles que ce carbonate est capable d'exercer à l'égard des plantes, la propriété de fixer dans les eaux du gaz carbonique qui s'échapperait rapidement en son absence, est de nature à constituer pour lui dans certains cas une fonction naturelle importante, et par conséquent digne de fixer l'attention.

Solubilité du bicarbonate de chaux. — En voyant l'eau qui contient de l'acide carbonique dissoudre le carbonate de chaux beaucoup plus abondamment que l'eau pure, on est poussé par l'analogie à admettre volontiers qu'un nouveau sel prend alors naissance, et que la liqueur produite est une dissolution de bicarbonate. Un nouveau motif à l'appui de cette manière de voir est encore apporté par les résultats qui viennent d'être mentionnés, car ils démontrent l'existence d'une stabilité spéciale dans l'assemblage des matériaux constitutifs du bicarbonate calcique, au sein d'une quantité d'eau suffisamment considérable.

Toutefois il ne faut pas perdre de vue que la proportion de carbonate de chaux qu'admet l'eau fortement ou moyennement chargée d'acide carbonique ne peut suffire à la composition d'un bisel. C'est ce qui résulte de remarques faites à diverses époques et, entre autres, des observations publiées dans ces derniers temps par MM. Boutron et Félix Boudet (*Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXVI, page 16). En effet, la plus forte quantité de carbonate calcaire qu'ils aient vue

se dissoudre dans l'eau à la faveur du gaz acide, contenait seulement autant de chaux qu'en renferme l'eau saturée de cet alcali terreux, ce qui correspond à environ $2^{gr},3$ de carbonate : encore cette dissolution n'était-elle qu'éphémère, et la liqueur abandonnait à peu près la moitié du sel au bout de quelques instants. Même dans l'eau chargée de gaz sous des pressions de plusieurs atmosphères, ils n'ont pas obtenu plus de $1^{gr},16$ de carbonate à l'état de dissolution permanente. Or, que l'on considère la première de ces données elle-même, celle de $2^{gr},3$: elle exigerait pour se changer en bisel seulement 1 gramme d'acide carbonique, c'est-à-dire moins de la moitié du gaz que l'eau peut dissoudre sous la pression atmosphérique.

Déjà d'ailleurs depuis longtemps Val. Rose a signalé l'impossibilité de redissoudre, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, la totalité du précipité formé par ce gaz dans l'eau de chaux non étendue. Enfin, d'après M. Lassaigne, l'eau chargée d'acide carbonique à saturation sous la pression ordinaire ne peut dissoudre qu'un poids de carbonate calcaire coïncidant avec les proportions qui constitueraient un sécarbonate (*Revue scientifique*, tome XXXIV, page 90).

Mais des résultats en opposition avec les précédents se trouvent consignés dans un travail important, publié par M. E. Marchand sur les eaux potables en général, et sur celles des arrondissements du Havre et d'Yvetot en particulier. Ce chimiste déclare être porté à considérer le bicarbonate de chaux comme capable de se dissoudre dans 290 à 295 fois son poids d'eau à la température de 10 degrés ; ce qui supposerait par litre près de $2^{gr},5$ de carbonate neutre en dissolution. De plus, d'après lui, le sulfate de chaux dissous dans l'eau ne produit avec le bicarbonate de potasse en excès aucun précipité tant qu'il ne se dégage pas d'acide carbonique ; on voit même, dit-il, du sulfate de chaux se déposer au sein du mélange formé par des quantités équivalentes de solutions saturées de sulfate de soude et de bicarbo-

nate de chaux. M. Marchand est amené, par suite, à admettre dans les eaux naturelles la coexistence du sulfate de chaux avec des bicarbonates alcalins, plutôt que celle des sulfates de potasse ou de soude avec des bicarbonates calcaires.

Quant à moi, ayant ajouté à du sulfate de chaux dissous un léger excès de bicarbonate de potasse pur, dans un matras dont la pointe effilée fut aussitôt après scellée à la lampe, j'ai vu d'abord, il est vrai, la liqueur rester quelque temps limpide ; mais elle se troubla ensuite de plus en plus, et le lendemain les parois du vase étaient toutes tapissées d'une couche mince cristalline de carbonate. Le liquide fut soumis à un examen analytique destiné à servir de vérification, et la dose d'acide carbonique en excès pour la neutralisation des bases se montra très-notablement plus que double de ce qui eût été nécessaire pour constituer des carbonates neutres. Un résultat pareil eut lieu en évitant de mettre en excès du bicarbonate alcalin. Il y eut même alors un léger trouble dès le premier moment, peut-être parce que la saturation des dissolutions était plus complète. Plus tard, il se fit une petite incrustation cristalline de carbonate de chaux sur toute l'étendue de la surface intérieure du ballon.

Probablement M. Marchand, s'il ne s'est point fait illusion sur les proportions qui ont figuré dans ses expériences, aura été trompé par la non-apparition de précipité immédiatement après avoir mêlé le sulfate calcaire avec le bicarbonate alcalin.

Je n'ai pas cherché à obtenir une détermination précise du minimum d'eau qui permet au carbonate de chaux d'exister en dissolution avec la proportion d'acide propre à constituer un bicarbonate ; mais j'ai constaté l'impossibilité de conserver réunis d'une manière permanente les composants de ce sel dans des liqueurs énormément plus étendues que celles dont parle M. Marchand.

L'opération la plus précise se fit dans un ballon qui fut

scellé aussitôt après avoir été presque rempli d'eau accompagnée des composants aptes à produire du bicarbonate calcaire, et le liquide fut analysé le surlendemain. L'acide carbonique y existait seulement dans la proportion de $0^{gr},275$ par litre ; et, malgré l'abondance de l'eau, il n'avait pu maintenir dissous qu'à peine les $\frac{4}{5}$ du carbonate calcaire nécessaire à la constitution d'un bicarbonate.

Carbonates de baryte et de strontiane.

La solubilité des carbonates de baryte et de strontiane est à peu près du même ordre que celle du carbonate de chaux.

Lors de mes premiers essais au sujet de la solubilité du carbonate barytique, j'ignorais l'utilité de précautions spéciales dans le but d'éviter l'influence de l'acide carbonique aérien, les nombres obtenus alors ont dû être trop élevés. Les deux derniers résultats ont indiqué $0^{gr},021$ de carbonate par litre d'eau.

Quant au carbonate de strontiane, sa solubilité doit correspondre à $0^{gr},010$ par litre.

On voit que le moins soluble des carbonates alcalins terreux est celui de strontiane. D'ailleurs, en considérant non les poids absolus des matières dissoutes, mais les rapports de ces poids aux équivalents, on assignerait au carbonate de baryte une solubilité notablement inférieure à celle du carbonate de chaux. Aussi ai-je remarqué que les sels de cette dernière base précipitent bien moins rapidement que ceux des deux autres alcalis terreux les liquides qui contiennent seulement quelques cent-millièmes de carbonate de soude.

Carbonates de magnésie.

Carbonate de magnésie $\frac{4}{3}$ basique. — Après des lavages multipliés, la *magnesia alba* finit par ne plus se dissoudre que dans une proportion inférieure à 1 dix-millième. Les dissolutions faites à froid et celles qui furent filtrées bouil-

lantes, donnèrent des résultats à peu près identiques. L'analyse y accusa $0^{gr},035$ de magnésie par litre, et conséquemment 0,08 de *magnesia alba*; mais peut-être s'y était-il glissé un peu d'acide carbonique en excès. Dans d'autres liqueurs au sein desquelles un excès de carbonate magnésien avait été produit par du carbonate de soude et une quantité plus que suffisante de sulfate de magnésie, il ne se trouva que $0^{gr},025$ d'oxyde de magnésium, soit $0^{gr},06$ de sous-carbonate ($\frac{1}{17000}$ du poids de l'eau).

D'après M. Fife, la proportion de carbonate de magnésie $\frac{4}{3}$ basique, dissoute par 1 partie d'eau, serait $\frac{1}{2493}$ à la température ordinaire, et $\frac{1}{9000}$ à 100 degrés. Ces deux nombres sont beaucoup plus élevés que tous ceux qui se déduisent de mes observations. Je pense qu'un surcroît d'acide carbonique est intervenu dans les expérimentations de M. Fife, de manière à occasionner une forte surabondance dans les doses du sel entré en dissolution, surtout à froid.

Il est à remarquer que les solutions aqueuses des divers carbonates magnésiens offrent une grande partie des réactions propres aux carbonates correspondants de potasse et de soude, et que le sous-carbonate de magnésie lui-même, malgré la quantité d'eau qu'il exige pour se dissoudre, donne lieu à des précipitations analogues à celles que l'on remarque avec les carbonates plus solubles. Ainsi l'eau qui a dissous ce sous-carbonate devient laiteuse aussitôt que l'on y ajoute de l'azotate de plomb; elle est troublée presque immédiatement aussi, mais avec moins d'intensité, par le chlorure de barium; elle l'est, après un peu de temps, par les sels de chaux; l'eau de chaux y produit un précipité d'hydrate magnésique mêlé de carbonate calcaire, etc.

On a reconnu déjà que l'eau chargée de sulfate de chaux se décompose en passant sur un calcaire magnésien, et donne lieu à une double décomposition avec le carbonate de magnésie emprunté à la roche. Il était probable qu'entre

le sous-carbonate de magnésie et les solutions salines de chaux un effet semblable devait s'accomplir : j'en ai constaté la réalité.

Carbonate de magnésie neutre.

On sait que l'eau froide, en présence du carbonate neutre de magnésie, tend à le décomposer en laissant un sous-sel indissous, et formant une dissolution de sel avec excès d'acide, susceptible elle-même de se modifier au contact de l'air. C'est seulement quand ce carbonate s'offre au liquide en proportion suffisamment faible, qu'il lui devient possible de se dissoudre intégralement. Afin d'apprécier d'une manière approximative à quelle limite peut s'étendre cette situation, j'ai réuni sous divers états de dilution des quantités équivalentes de carbonate de soude et de sulfate de magnésie. En expérimentant ainsi, on voit que, pour ne donner lieu à aucun précipité, la liqueur mixte ne doit contenir au plus par litre que les éléments de $0^{gr},4$ à $0^{gr},5$ de carbonate magnésien.

Un des moyens d'obtenir le carbonate magnésique neutre consiste à faire agir sur le sulfate de la même base soit du bicarbonate, soit du sesquicarbonate de potasse ou de soude ; au sein du mélange de ces solutions salines suffisamment concentrées, il prend naissance à l'état de précipité cristallin. En faisant cette opération, M. Boussingault a vu le carbonate de magnésie, lors de sa production par le sulfate magnésien et le sesquicarbonate de soude, n'apparaître qu'au bout de deux jours. De mon côté, j'ai eu l'occasion de remarquer un fait semblable sur lequel je crois devoir insister, parce qu'il établit avec une évidence palpable combien le dégagement d'acide carbonique et la précipitation du carbonate terreux sont loin d'être toujours simultanés. Que l'on mêle, par exemple, une solution de sulfate magnésique saturée à froid avec environ le double de son volume de bicarbonate de potasse également concentré, et l'on verra

aussitôt un fort dégagement de gaz carbonique, sans qu'aucune précipitation apparaisse d'abord. Mais, après un temps plus ou moins long, elle finira par s'opérer sous forme de dépôt cristallin; on en empêcherait l'apparition en se hâtant d'enfermer le liquide; et on ne l'entraverait qu'en partie par une dilution qui doublerait ou triplerait le volume de la liqueur.

Bicarbonate de magnésie. — De l'eau qui tenait en suspension du sous-carbonate de magnésie ayant été traversée pendant plusieurs jours par un courant de gaz carbonique, il s'y dissolvit par litre $11^{gr},2$ de magnésie, accompagnée d'acide carbonique en dose à très-peu près deux fois équivalente.

La manière dont se comportent par l'évaporation spontanée les eaux qui contiennent dissous les éléments constitutifs du bicarbonate de magnésie m'a paru digne d'être étudiée, en raison du parallèle à établir entre ce carbonate et celui de chaux. De même que celui-ci, le carbonate de magnésie avec excès d'acide en dissolution dans l'eau, abandonnée à l'air libre, éprouve, suivant son plus ou moins d'abondance primitive, tantôt un affaiblissement progressif dans sa proportion, tantôt au contraire un accroissement.

Ainsi, après une exposition de plusieurs jours au contact de l'air, d'où résulta l'évaporation de plus des $\frac{3}{4}$ du liquide, j'ai vu l'eau primitivement saturée de bicarbonate de magnésie et contenant plus de 11 grammes d'oxyde par litre, s'affaiblir au point de n'en plus conserver que $0^{gr},108$ pour le même volume. Le liquide avait d'ailleurs subi une plus forte déperdition en acide carbonique qu'en magnésie; il en conservait seulement un peu au delà de la dose nécessaire à la constitution d'un sesquicarbonate.

D'un autre côté, j'abandonnai à l'air des eaux qui avaient reçu du sulfate magnésique, de l'acide sulfurique et du carbonate de soude, en doses propres à fournir une quantité de bicarbonate magnésien correspondant seulement à $0^{gr},125$

de base. Le volume se réduisit tantôt à environ $\frac{1}{3}$, tantôt à $\frac{1}{5}$, tantôt à $\frac{1}{7}$. La concentration ne fit apparaître de dépôt dans aucun cas, et les eaux éprouvèrent un enrichissement en magnésie proportionnel à la réduction opérée par l'évaporation.

Des dissolutions deux fois et quatre fois plus chargées de bicarbonate furent expérimentées à leur tour. Les expériences se faisant en été, l'enrichissement par concentration arriva alors bientôt à atteindre le taux qui avait été observé dans l'eau abandonnée à l'air après avoir été saturée de bicarbonate ; souvent même il dépassa ce taux par suite d'un curieux effet de sursaturation de dissolution. Il y eut, en effet, plusieurs liquides où la quantité de magnésie monta jusqu'à $0^{gr},17$ par litre ; ils se conservèrent tels pendant une journée, après avoir été versés des vases évaporatoires dans des flacons ; puis un ou deux jours après, les parois de ceux-ci se tapissèrent de cristaux de carbonate magnésien. Nous avons d'ailleurs mentionné pour ce sel des observations de *sursolution* analogues à celle-ci.

Ajoutons que, dans tous les résidus de concentration spontanée dont il vient d'être question, la proportion d'acide carbonique se trouva fort au-dessous de ce qu'eût exigé la composition d'un bisel : pour 1 équivalent de base, il ne resta en général que $1^{éq},5$ à 1,6 de base.

Enfin, j'ai expérimenté sur des dissolutions bicarbonatées contenant à la fois chaux et magnésie, avec sulfate ou chlorure calcique en excès. Dans ces conditions, l'évaporation a produit l'effet qu'il y avait lieu de présumer ; elle a fait descendre le titre en carbonate au taux peu élevé que donnaient les solutions calcaires non magnésiennes ; et tandis que la chaux s'éliminait en formant un dépôt carbonaté, la magnésie se concentrait de plus en plus dans les liqueurs ; le précipité lavé en renfermait seulement de faibles traces, qui semblaient avoir échappé à l'action du sel calcaire, de la même façon que le carbonate de soude échappe aussi à l'ac-

tion du chlorure de calcium lorsqu'il se produit sous forme d'efflorescences au moyen du chlorure de sodium et du carbonate de chaux.

En employant la chaleur pour évaporer des eaux calcaréo-magnésiennes, où les bases étaient en partie à l'état carbonaté, en partie à l'état de sulfates ou de chlorures, et où les sels calciques dominaient, j'ai vu de même la magnésie se conserver presque totalement dans la liqueur pendant que le carbonate de chaux se déposait abondamment. Qu'il y ait d'ailleurs réellement, ainsi que cela paraît être, un peu de composé magnésien qui, en dépit d'une plus grande solubilité, se laisse entraîner dans le précipité : ce ne sera qu'un résultat analogue à une foule d'autres, comme, par exemple, la présence d'un peu de soude énergiquement retenue par les carbonates magnésiens dans les précipités ou dans les dépôts cristallins formés sous l'influence des carbonates sodiques, ou bien comme l'entraînement de l'azotate de soude lors de la précipitation du sulfate de baryte au moyen de l'azotate barytique et du sulfate sodique, etc.

En définitive, à l'état dissous tous les carbonates de magnésie offrent avec les solutions salines de chaux les mêmes genres d'indices d'incompatibilité que les carbonates correspondants de potasse ou de soude. Conséquemment les chimistes qui, en énonçant les résultats d'une analyse d'eau, n'y voudraient pas faire figurer simultanément un carbonate de soude ou de potasse avec le sulfate ou le chlorure de calcium, ne devront point y admettre non plus ces sels calciques avec un carbonate de magnésie.

Concluons aussi que les sels magnésiens accompagnant en petite quantité, ainsi qu'il arrive fréquemment, les sels calcaires dans les eaux naturelles, ne feront pas changer les résultats généraux signalés plus haut, relativement au départ spontané du carbonate de chaux et de l'acide carbonique : ce sera ce carbonate de chaux seulement que fera précipiter une évaporation suffisamment active, laquelle oc-

casionnera en même temps un enrichissement progressif en sels magnésiens.

Nous voyons prédominer dans l'eau des mers celui des sels très-solubles que nous retrouvons en plus forte quantité dans les couches solides du globe. On pourrait s'étonner que le sulfate de chaux, bien plus répandu que les sels magnésiens dans l'intérieur des terres, ne soit représenté dans les eaux marines que par une dose de chaux énormément inférieure à celle de la magnésie. Mais quand bien même, originairement, les sels dissous dans la mer eussent été plus riches en chaux qu'en magnésie, l'arrivée incessante de carbonate de cette dernière, emprunté aux dolomies ou à d'autres sources analogues, était de nature à modifier de plus en plus la situation, en remplaçant les sels solubles à base calcaire par les sels correspondants à base magnésienne.

SUR LE MAGNÉTISME ET LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DU POTASSIUM ET DU SODIUM;

PAR M. LAMY.

Plusieurs savants ont cherché à découvrir une relation entre les poids ou les volumes atomiques des corps et quelques-unes de leurs propriétés physiques, telles que la densité, la forme cristalline, la chaleur spécifique, le point d'ébullition ou le magnétisme spécifique. Relativement à cette dernière propriété, on admet généralement que les métaux les plus magnétiques sont ceux qui ont le volume atomique le plus petit; les métaux les moins magnétiques sont ceux dont le volume atomique est le plus grand.

Par volume atomique, on entend le rapport de l'équivalent chimique à la densité. Il est facile de comprendre que si n est le nombre d'atomes chimiques (*) contenu dans le

(*) Pour nous, l'atome chimique est le rapport qu'on appelle aujourd'hui

volume 1 d'un corps, v le volume de l'un de ces atomes, y compris l'espace vide correspondant, p son poids et d sa densité, on aura d'une part

(1) $$nv = 1;$$

et d'autre part

(2) $$np = d,$$

d'où la relation,

(3) $$v = \frac{p}{d},$$

dont la définition donnée n'est que la traduction en langage ordinaire.

La relation (1) montre que plus le volume atomique est grand, plus le nombre des atomes chimiques est petit, c'est-à-dire moins les molécules des métaux sont rapprochées; de façon qu'en prenant les inverses des volumes atomiques, on aurait des nombres qui pourraient représenter le degré plus ou moins grand de rapprochement des molécules de ces corps. Quelques physiciens confondent ces nombres avec les volumes atomiques proprement dits.

Je m'étais proposé simplement de dresser un tableau destiné à mettre en évidence la réalité de l'hypothèse relative aux volumes atomiques que je viens de rappeler; mais l'examen des nombres renfermés dans ce tableau m'a conduit à faire de nouvelles recherches sur le magnétisme spécifique du sodium et du potassium; ensuite, comme on le verra plus loin, j'ai été naturellement amené à mesurer la conductibilité électrique de ces métaux. Ces deux points font l'objet du travail que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie.

Voici d'abord le tableau en question dressé avec les nombres regardés aujourd'hui comme les plus exacts.

---

généralement du nom d'*équivalent*. Ainsi dans l'eau, l'atome chimique ou l'équivalent de l'hydrogène étant 1, celui de l'oxygène est 8.

Tableau des volumes atomiques des principaux métaux.

NOMS DES MÉTAUX.	DENSITÉ moyenne.	ÉQUIVALENT chimique.	QUOTIENT de la densité par l'équivalent.	VOLUME atomique.
Nickel	8,8	369,7	238	42
Cobalt.	8,5	369	230	43
Manganèse........	8,0	347,7	230	43
Cuivre.	8,87	395,6	224	44,6
Fer.	7,8	350	223	45
Chrome.	6,0	328	183	54
Platine.	21,5	1232	174	57
Zinc.............	7,0	406,6	161	58
Or...............	19,5	1227,8	158	63
Argent.	10,5	675 = ½(1350)	154	64
Cadmium..........	8,7	696,8	125	80
Mercure..........	13,596	1250	108	91
Étain............	7,29	735	99	100
Plomb............	11,445	1294	88	113
Antimoine........	6,8	860,5	79	126
Bismuth..........	9,9	1330	74	134
Sodium.	0,97	143 = ½(287)	67	147
Potassium........	0,85	245 = ½(490)	35	292

En se reportant aux nombres donnés par la plupart des physiciens (*) pour représenter le magnétisme spécifique des substances, on remarquera d'abord que le fer, le plus magnétique des corps, n'occupe pas le premier rang dans la série des volumes atomiques ; ensuite que le manganèse, incomparablement moins magnétique que le fer, le cobalt, le nickel, est placé sur la même ligne que ces métaux eu égard au volume atomique ; que le cuivre, qui est diamagnétique, a un volume atomique égal, sinon inférieur, à celui du fer ; que le zinc, qui est aussi diamagnétique, est immédiatement à côté du platine, corps attiré par l'aimant ;

(*) Voir en particulier BECQUEREL et ED. BECQUEREL, *Traité d'Électricité*, tome III.

enfin que l'ordre dans lequel se présentent le zinc, l'argent, le plomb, l'étain n'est pas celui que l'on assigne, dans l'état actuel de la science, à ces différents métaux, considérés sous le rapport de leur magnétisme spécifique.

Il est bien vrai que l'on ne saurait répondre de la pureté absolue des métaux comparés, ni de l'exactitude parfaite des nombres représentant leurs équivalents chimiques. On ne peut pas non plus affirmer que les nombres donnés pour le magnétisme spécifique des métaux soient rigoureux; car indépendamment de la pureté problématique de ces corps, l'action de l'aimant varie avec son intensité et la distance.

Toutefois il y a des exceptions assez nettement marquées pour que l'on ne puisse pas mettre en doute leur réalité.

La plus remarquable est sans contredit celle que présente le cuivre. L'argent lui-même en formerait une non moins frappante, si l'on prenait pour son équivalent le nombre généralement adopté par les chimistes. Dans le tableau que j'ai donné plus haut, j'ai cru devoir me conformer aux analogies physiques d'isomorphisme et de chaleur spécifique, et adopter la moitié de l'équivalent 1350.

Pour des raisons semblables j'ai aussi dédoublé les équivalents du potassium et du sodium ; mais, malgré ce dédoublement, les nombres qui représentent les volumes atomiques de ces métaux sont plus grands que celui du bismuth. Ce dernier résultat m'a particulièrement frappé, et j'ai pensé qu'il pourrait me conduire ou à une confirmation éclatante ou à une exception nouvelle et fatale pour la loi des volumes atomiques.

D'après cette prétendue loi, le sodium et surtout le potassium devaient être beaucoup plus diamagnétiques que le bismuth.

L'illustre auteur de la découverte du diamagnétisme s'exprime ainsi, relativement au sodium, dans le Mémoire où il a consigné ses premières recherches sur le *Magné-*

tisme universel : « Un gros globule de sodium équivalent à un demi-pouce fut fortement repoussé ; ce métal est donc diamagnétique. »

Quant au potassium, M. Faraday ne dit pas l'avoir soumis à l'action directe des pôles de son fort électro-aimant ; mais il regarde ce métal comme diamagnétique, à cause de la nature diamagnétique de tous ses composés.

L'abbé Zantedeschi, qui a donné une liste de métaux d'après la nature de leur magnétisme, place le sodium et le potassium au nombre des métaux diamagnétiques proprement dits ; mais cette liste ne saurait inspirer une grande confiance, puisqu'il est reconnu aujourd'hui que le cuivre, l'argent, le zinc, le silicium, placés par l'abbé Zantedeschi dans la classe des métaux magnétiques, sont sans aucun doute diamagnétiques.

Ces résultats étant les seuls qui soient venus à notre connaissance, il m'a paru utile de reprendre les expériences relatives au sodium et au potassium.

L'appareil que j'ai employé est celui que construit M. Ruhmkorf, et qui est bien connu de tous les physiciens. Le sodium ou le potassium étaient taillés avec un couteau d'argent, sous la forme de cubes ou de prismes rectangulaires, dans des masses un peu considérables de ces métaux. On leur donnait quelquefois la forme de sphères de 7 à 15 millimètres de diamètre, en les comprimant dans un moule à balles parfaitement nettoyé, brillant, frotté et mouillé avec l'huile de naphte. Enfin, j'ai fait usage de globules sphéroïdaux de sodium, provenant de la simple fusion de ce métal dans des capsules de porcelaine. Dans tous les cas, j'ai soigneusement évité l'introduction accidentelle du fer dans les échantillons qui devaient être soumis à l'expérience. Il ne pouvait rester de doute que sur la nature même du sodium et du potassium employés. Ces métaux m'avaient été fournis comme purs : ils avaient été

distillés deux fois. L'analyse directe, tentée sur 15 grammes, n'avait décelé aucune trace de fer (*).

Les deux métaux étaient suspendus dans le champ magnétique à un fil de cocon, par l'intermédiaire d'un petit crochet formé d'un mince fil de cuivre rouge. Dans mes premières expériences, ils étaient protégés par une atmosphère d'acide carbonique ou d'air desséché ; ensuite je me contentai de les suspendre à l'air libre, vu la rapidité des expériences. On avait soin seulement de les plonger de temps en temps dans l'huile de naphte, pour les recouvrir d'une couche momentanément préservatrice.

Voici maintenant ce que j'ai constamment observé.

Lorsqu'un globule de sodium ou de potassium est suspendu à 7 ou 8 millimètres de distance des pôles de l'électro-aimant, il est fortement repoussé, ainsi que l'a reconnu Faraday, à l'instant où l'on fait passer le courant d'une pile de 25 à 50 éléments Bunsen à zinc extérieur ; mais bientôt on voit le globule se rapprocher peu à peu de la verticale et *paraître* y rester immobile. Parfois, quand la distance primitive du globule est inférieure à 7 ou 8 millimètres, la répulsion est suivie d'une attraction non équivoque, qui porte la masse à la surface même du pôle de l'aimant. Afin de m'assurer si dans tous les cas il y avait attraction, j'ai placé une lunette à une distance convenable de l'appareil, et j'ai fait coïncider la direction du fil de cocon qui soutenait le globule avec le fil vertical placé au foyer de la lunette. Or, *toujours* après la répulsion, il y avait attraction.

En suspendant à la place du métal alcalin une boule de même volume de cuivre ou d'argent, que j'avais préparés

(*) Malheureusement la quantité de ce dernier métal qu'il faut supposer dans un corps, pour que celui-ci soit sensible à l'action d'un puissant électro-aimant, est tellement minime, qu'elle échappe à l'analyse la plus délicate.

aussi purs que possible, il y avait, à l'instant de l'établissement du courant, répulsion semblable, puis rapprochement de la verticale, mais jamais attraction ; la boule de cuivre ou d'argent restait visiblement repoussée : résultat conforme à la nature diamagnétique bien connue de ces deux derniers métaux, et qui prouve, soit dit en passant, que la force d'agrégation moléculaire ne détruit pas la répulsion diamagnétique, comme quelques physiciens l'ont annoncé.

La répulsion si énergique qu'éprouvent le potassium et le sodium, lorsque l'on établit le courant autour des électro-aimants, est due selon toute probabilité à la production des courants induits dans la masse métallique, qui ont une direction contraire aux courants ampériens circulant dans le fer doux de l'électro-aimant. La lenteur avec laquelle cette masse revient à sa position finale résulte de ce que l'électro-aimant n'arrive pas immédiatement à son état d'équilibre magnétique. Quand cet état est atteint, il ne reste plus que l'action spéciale produite par l'aimant sur les molécules du métal supposé fixe. Nous reviendrons plus loin sur ces phénomènes d'induction.

Les expériences précédentes semblaient donc prouver que le sodium et le potassium étaient magnétiques, faiblement sans doute, mais d'une manière non douteuse, à peu près à la manière du platine, dont les composés sont tous diamagnétiques. Cependant le résultat contraire obtenu par Faraday sur le sodium, l'habileté bien connue de ce savant, comme physicien et comme chimiste, jetèrent des doutes dans mon esprit sur la pureté des métaux que j'avais soumis à l'expérience, et je songeai à extraire moi-même le potassium de la potasse, sans l'intermédiaire de vases ou d'outils en fer.

Le procédé de Davy se présenta naturellement à mon esprit ; mais l'amalgame cristallin que l'on obtient avec la pile est très-difficilement réductible par la chaleur, soit à cause de l'affinité réciproque des deux métaux, soit à cause

du peu de différence des températures auxquelles ils se volatilisent. Au rouge sombre, le résidu de la distillation contient encore du mercure. J'essayai alors de préparer directement le potassium par la pile sans passer par un amalgame.

A cet effet, un tube en verre recourbé contenant de la potasse caustique à l'alcool, laquelle était fortement diamagnétique, fut disposé au-dessus d'un fourneau allumé, à une distance telle, que la potasse fût toujours dans un état semi-liquide, pâteux, surtout dans la branche où plongeait l'électrode négatif. Les deux électrodes étaient deux fils de platine, et la source électrique une pile de six élements Bunsen à zinc extérieur. Dans ces conditions, on voit bientôt des globules métalliques s'amasser au pôle négatif, et au bout d'une heure environ, lorsque la potasse est devenue dure, en brisant le tube dans l'huile de naphte, on peut recueillir, par la fusion et la séparation mécanique, du potassium, de manière à former un globule parfaitement beau et brillant, de la grosseur d'un pois.

Or un pareil globule, suspendu délicatement devant les pôles de l'électro-aimant, fut repoussé d'abord vivement, puis fortement attiré.

Après cette expérience, il m'était difficile de ne pas conclure que le potassion était magnétique. Sans doute, cette conclusion est infirmée par certaines analogies que l'on est porté à ériger en lois générales. C'est ainsi que tous les métaux diamagnétiques, dit-on, ont leurs composés également diamagnétiques ; mais il y a des exceptions. Les composés du platine, nous l'avons déjà dit, sont repoussés par les aimants, quoique tous les échantillons de platine essayés jusqu'à ce jour se soient trouvés magnétiques. D'un autre côté, ne sait-on pas que le cyanoferrure de potassium est fortement repoussé par les aimants, tandis que son élément métallique principal est puissamment attiré ?

Ainsi, j'admettrai que le sodium et le potassium sont fai-

blement magnétiques. Mais fussent-ils en réalité diamagnétiques, ils ne paraissent pas pouvoir l'être autant que le bismuth ; et cette seule conséquence suffirait pour ébranler fortement la loi déjà mal assise des volumes atomiques comparés aux propriétés magnétiques des métaux.

Dira-t-on qne le magnétisme des différents métaux doit être mesuré à une température déterminée pour chacun d'eux? Mais l'abaissement de température ne modifie relativement que peu cette propriété des métaux. Le manganèse, qui n'est pas magnétique à la manière du fer, à la température ordinaire, ne le devient pas davantage par un abaissement très-grand de température. D'ailleurs, si pour établir une hypothèse il faut avoir recours à une autre hypothèse, il nous semble plus rationnel de laisser de côté l'une et l'autre, ou du moins de ne les énoncer que comme rapprochement de simple curiosité.

Mouvement d'induction du potassium et du sodium.

Attraction et répulsion. — Nous avons dit qu'un globule de potassium ou de sodium, placé en présence des pôles d'un électro-aimant, était vivement repoussé au moment où l'on établissait le courant. Il est plus énergiquement encore attiré, lorsque, après lui avoir laissé prendre sa position d'équilibre, on ouvre brusquement le circuit. Dans ce cas, on admet que la masse du globule est le siége de courants induits de même sens que les courants ampériens qui les engendrent, et c'est de leur action réciproque que résulte l'attraction observée. Si celle-ci est plus vive que la répulsion, c'est que la masse induite cesse d'être sous l'influence de l'action magnétique, qui tend toujours à amortir les mouvements ou les oscillations, comme le ferait la résistance d'un milieu. Lorsque le globule est animé d'un mouvement de rotation sur lui-même, l'arrêt qu'on lui imprime par le passage du courant est encore plus subit, plus fort et plus merveilleux que celui du cube de cuivre dans

puisqu'il suffit d'interrompre le courant succ
plusieurs fois de suite.

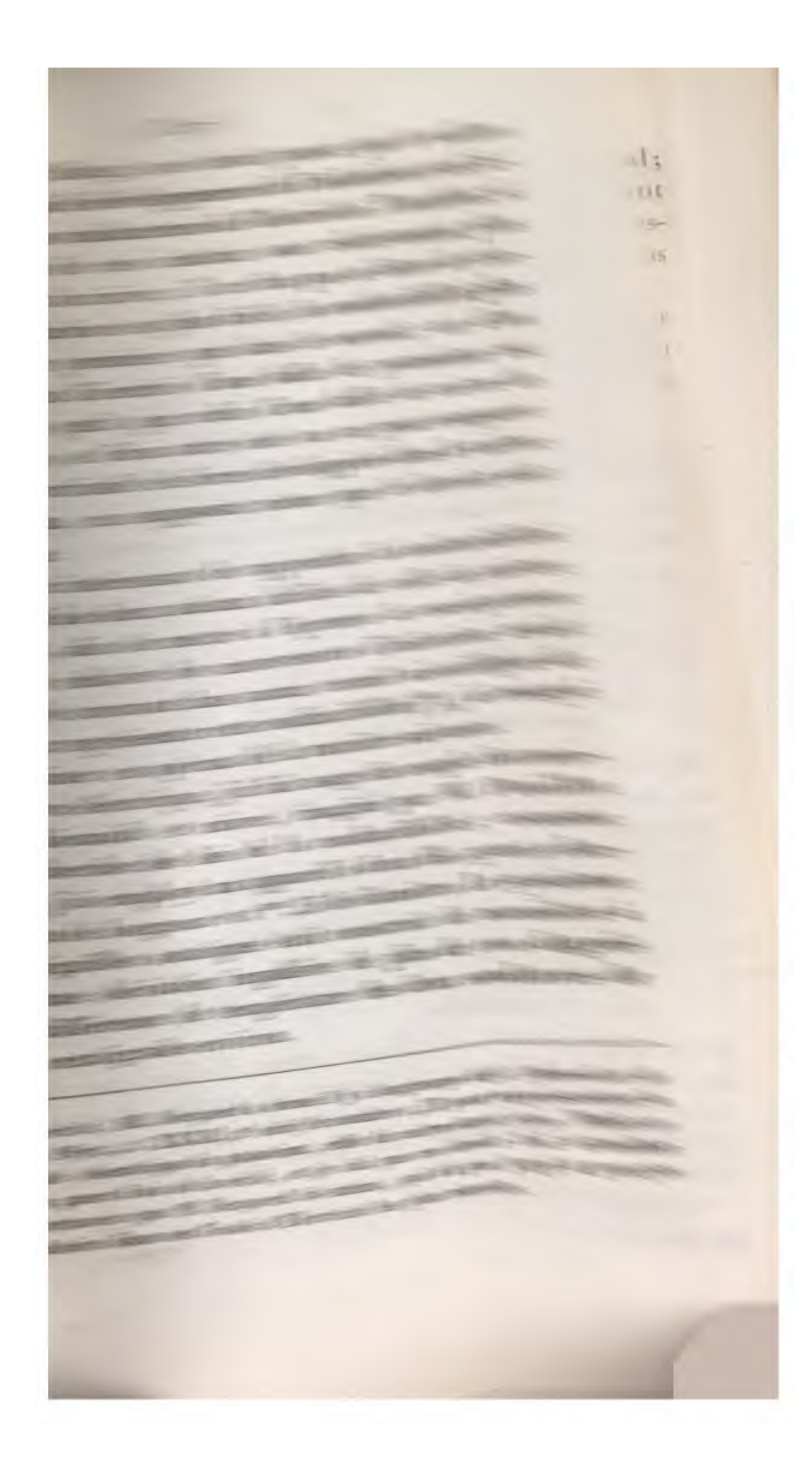
L'établissement du courant ne produit rien pour
tion ; il ne sert qu'à fixer la masse où l'amène le co
rotation. D'après ce que l'on sait de l'induction, o
çoit en effet que tout mouvement ne peut être qu
par l'influence des forces magnétiques alors actives.

En écartant les deux pôles de l'appareil Ruhmkor
loin que possible, et plaçant la masse près de l'un
on peut encore déterminer une faible rotation.

L'explication complète des phénomènes de rotatio
paraît difficile à donner d'une manière satisfaisante.
semble pas facile, en effet, de rendre compte mathé
quement de la constance du sens de rotation, quelle qu
la position de la masse métallique près de l'un ou de l'
pôle, du même côté du plan vertical qui divise en
parties symétriques les surfaces polaires. Il faut
compte ici non-seulement de l'influence réciproqu
courants induits et de l'aimant, de l'attraction ou
répulsion exercée par les pôles magnétiques, mais e
du fait que l'électro-aimant n'acquiert pas et ne pe
subitement ses propriétés magnétiques, de l'inégali
puissance des pôles, de l'action des courants induit
traires qui se développent dans la masse, de l'influen
milieu et peut-être aussi de l'état cristallin du métal,
qu'il s'agit du sodium par exemple. Quand toutes le
ditions physiques du phénomène seront mieux con
alors seulement la mécanique pourra composer les
agissantes, et faire connaître exactement la positi
l'intensité du couple résultant qui détermine le mouv
de rotation.

Conductibilité électrique du sodium et du potassiu

L'induction dans les métaux paraissant intimemen
à leur conductibilité électrique, d'après les reche



La méthode d'observation adoptée a été celle que M. Ed. Becquerel a décrite dans son travail sur la conductibilité électrique. Elle a l'avantage d'être indépendante des petites variations qui peuvent affecter l'intensité du courant pendant le cours de l'opération.

Le courant émanant du couple thermo-électrique se divisait en deux courants partiels passant en sens contraire dans le rhéomètre, puis cheminant l'un dans le fil soumis à l'expérience, l'autre dans un fil d'argent pur (*) tendu horizontalement sur une règle divisée en millimètres, et dont on pouvait faise varier à volonté la longueur. Dans chaque expérience de mesure, avant d'introduire dans l'un des circuits le fil d'essai, on commençait par réduire la longueur du fil d'argent de manière à rendre les deux circuits d'une parfaite égalité, ou à amener l'aiguille du rhéomètre au zéro. Alors on visait avec une lunette, et l'on fixait d'une manière invariable, sur l'extrémité de cette aiguille, le fil vertical placé au foyer de l'instrument. Ensuite on introduisait le fil d'essai dans le second circuit, et par une manœuvre convenable de la pièce qui serrait le fil d'argent, on ramenait la pointe de l'aiguille en contact avec le fil vertical du réticule. La sensibilité de l'appareil était assez grande pour que l'on pût apprécier aisément une résistance de 1 millimètre de fil d'argent (diamètre $0^{mm},237$) introduit dans le circuit.

Mais la plus grande difficulté consistait à se procurer des fils de potassiun et de sodium, que l'on pût facilement introduire dans l'un des circuits. J'ai préparé un fil de plusieurs manières.

D'abord j'ai coulé les métaux alcalins dans des tubes de 1 à 2 millimètres de diamètre. A cet effet, dans un réservoir soudé à l'une des extrémités du tube, on plaçait le métal et on disposait le tout sur une grille à analyse. Quand le

(*) Ce fil d'argent a été livré par la Monnaie de Paris et garanti à $\frac{1000}{1000}$.

tube était suffisamment chaud, on faisait fondre le métal; on fermait hermétiquement le réservoir, et en chauffant davantage pour augmenter la force élastique de l'air restant, on voyait le métal fondu s'engager dans le tube sous la forme d'un fil très-brillant.

Ce procédé ne réussissant pas toujours, j'ai opéré par aspiration à l'aide d'une pompe. Enfin, j'ai fait usage d'un moyen analogue à celui qui est employé pour la fabrication des tuyaux de plomb.

Dans un écrou en bronze, percé inférieurement d'une ouverture de filière de la grosseur du fil que l'on voulait avoir, on tassait une masse nue peu grande de sodium ou de potassium non recouverts d'acide, puis à l'aide d'une forte vis de même pas que celui de l'écrou, on exerçait une compression sur le métal. Le potassium coule avec une grande facilité à la température de 20 degrés. Le sodium est chauffé jusqu'à 60 ou 80 degrés. L'un et l'autre peuvent s'obtenir ainsi facilement sous des longueurs de plusieurs mètres. Il va sans dire qu'on les recueille dans l'huile de naphte.

Mais si ce dernier procédé est le plus simple et le plus commode pour avoir des fils de potassium ou de sodium, en revanche ceux-ci sont plus difficiles à être introduits dans le circuit que les fils renfermés dans des tubes de verre. Les bouts de fil de cuivre rouge ou d'argent, un peu moins gros que les fils des métaux qui devaient être mis en communication avec le mercure, s'enfoncent et tiennent aisément dans le verre, mais ne tiennent que difficilement dans les bouts libres des fils protégés par l'huile de naphte.

En outre, ces fils s'allongent facilement quand on les manie, et leur diamètre change. Quant à ce diamètre, on l'obtenait en mesurant celui du trou de filière par lequel les fils avaient passé. Je dois faire observer qu'en mesurant directement le diamètre des fils eux-mêmes, je n'obtenais jamais exactement le même que celui du trou de filière.

Le diamètre moyen des tubes de verre était donné par

des pesées au mercure. On tenait compte, bien entendu, de la résistance des bouts de fils de cuivre ou d'argent servant d'intermédiaires pour l'introduction des métaux essayés dans le circuit, résistance d'ailleurs toujours très-faible, relativement à celle de ces métaux.

Voici les nombres que j'ai obtenus comme moyennes de plusieurs séries d'expériences, à la température de 20 degrés, avec deux échantillons provenant de deux sources différentes.

Noms des substances.	Conductibilité.
Argent pur.	100
Sodium (1er échantillon). . . .	25
Potassium (1er échantillon). .	18
Sodium (2e échantillon). . .	24
Potassium (2e échantillon). .	17

Afin de faire juger du degré de probabilité des résultats renfermés dans ce tableau, je rapporterai ici les nombres que j'ai trouvés en suivant la même méthode, prenant les mêmes précautions, pour le platine, le cuivre, le mercure, et les nombres donnés par MM. E. Becquerel et Pouillet, pour exprimer la conductibilité relative des mêmes substances.

NOMS DES SUBSTANCES.	POUILLET.	ED. BECQUEREL.	LAMY.
Argent.	100	100,00	100,0
Cuivre.	86	91,14	90,0
Platine.	11	8,15	13,0
Mercure.	"	1,8	1,7

Je n'ai pas la prétention de croire que les nombres donnés dans le premier tableau représentent la vraie valeur de la conductibilité du potassium et du sodium, car on ne saurait perdre de vue ce résultat signalé par M. Pouillet, que j'ai eu l'occasion de vérifier sur divers échantillons de

mercure et d'argent, savoir, que l'impureté des substances a une grande influence sur leur conductibilité. Cependant le grand nombre d'essais, suffisamment concordants, que j'ai faits, me donnent la confiance que mes nombres ne doivent pas être trop éloignés de la vérité. Un résultat constant et non douteux, c'est que le potassium s'est toujours trouvé un peu moins bon conducteur que le sodium.

Le premier tableau montre, comme on avait pu le prévoir d'après les mouvements si prononcés d'induction que présentent le sodium et le potassium, que ces deux métaux sont relativement très-bons conducteurs de l'électricité, et se placent entre le cuivre et le fer, ou plutôt à côté de l'étain, sous le rapport de la conductibilité électrique.

On peut induire de là que leur conductibilité pour la chaleur est également grande. Le fait suivant vient à l'appui de cette conséquence. Si l'on plie, en différents sens, dans une étoffe sèche, un gros bâton de sodium, jusqu'à ce que la chaleur développée ne permette plus de le tenir dans la main, il suffit de plonger le fragment dans l'huile de naphte pendant trois ou quatre secondes, pour qu'il paraisse complétement refroidi. J'ajouterai, en terminant, que j'ai observé qu'en pliant, malaxant en tous sens le sodium, on ne lui faisait pas perdre sa structure cristalline, ni le *cri* qu'il fait entendre. Les fils provenant du même métal malaxé et passé à la filière présentent au bout de peu de temps, dans de l'huile de naphte pure, sur toute leur surface, un véritable moiré métallique.

NOUVEL EXAMEN

Du gaz provenant de la décomposition de l'eau par le charbon incandescent. Action de ce gaz sur les animaux;

Par M. LANGLOIS.

Les essais entrepris, dans ces derniers temps, pour appliquer le gaz extrait de l'eau à l'éclairage et au chauffage, ont donné à son étude un certain intérêt. On s'est beaucoup occupé de sa préparation, mais beaucoup moins de sa composition. On connaît aujourd'hui plusieurs procédés pour l'obtenir facilement et abondamment. Chacun de ces procédés porte le nom de son inventeur. Il en est un que l'on doit à M. Kirkham, ingénieur anglais, et dont l'apparition en France remonte seulement à quelques années; on a voulu dernièrement en tenter l'application dans un des grands établissements militaires de Paris. Il ne diffère des autres procédés que par le nombre et la disposition des appareils, car tous consistent, comme on sait, à faire passer de la vapeur d'eau dans des cylindres en fonte ou en terre réfractaire, remplis de charbon de bois ou de coke incandescent. L'eau, au contact du charbon, se décompose et donne naissance à un mélange gazeux, composé d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'une faible quantité d'hydrogène protocarboné. Pendant un instant, on a cru avoir trouvé dans ce mélange gazeux, privé d'acide carbonique, un auxiliaire au gaz de la houille, et pouvoir même, dans quelques circonstances, le substituer avantageusement à ce dernier. Destiné à l'éclairage, on se proposait de le carburer préalablement; mais destiné au chauffage, il eût été brûlé sans aucune addition.

Peut-être serait-on parvenu à lui faire jouer ce double rôle, si deux chimistes illustres, membres du Conseil municipal de Paris, n'avaient eu l'occasion de signaler les

graves dangers auxquels son emploi pouvait exposer la santé publique. En effet, on aurait eu à redouter, en cas de fuites, son action délétère qu'il emprunte à l'oxyde de carbone dont il contient une très-grande quantité. Dans le gaz obtenu avec les appareils Kirkham, la proportion de cet oxyde ne descend jamais au-dessous de 30 pour 100 et souvent même s'élève au chiffre de 40 pour 100.

On a prétendu, il est vrai, que l'on pourrait arriver, en observant certaines conditions, à diminuer sensiblement la production de l'oxyde de carbone. Cette pensée s'établissait sur la possibilité de soustraire, pendant l'opération, l'acide carbonique au pouvoir réductif d'une longue colonne de charbon. Les tentatives faites dans ce sens n'ont pas conduit à un pareil résultat. Les quantités relatives d'oxyde de carbone et d'acide carbonique n'en sont pas moins susceptibles, comme on sait, de beaucoup varier. L'abondante formation du premier de ces corps paraît tenir autant, si ce n'est plus, à la haute température du charbon qu'à sa masse. Désirant avoir à cet égard quelques données précises, j'ai dû faire un certain nombre d'expériences dont je rappellerai ici les plus importantes.

Dans un tube de porcelaine, traversant un fourneau à réverbère, on a introduit du charbon calciné; on a fixé à l'une des extrémités du tube, au moyen d'un bouchon de liége, une petite cornue de verre remplie aux deux tiers d'eau distillée, et on a adapté à l'autre extrémité un tube de verre recourbé communiquant avec une cuve à mercure.

Au bout d'une heure environ d'un feu très-vif, le tube avait atteint la température rouge. Alors seulement l'eau de la cornue fut mise en ébullition et sa vapeur reçut le contact du charbon incandescent. On a laissé perdre beaucoup de gaz, on ne l'a recueilli sous des cloches pleines de mercure que lorsque l'air contenu dans l'appareil a été complétement chassé. On en a obtenu sept cloches de 5 décilitres chacune de capacité; on a fait autant d'analyses qu'il

y avait de cloches, afin d'apprécier les changements que le gaz extrait de l'eau pouvait éprouver dans sa constitution pendant le cours de l'opération. Pour ce premier examen, on a suivi la méthode d'analyse la plus simple ; l'acide carbonique fut absorbé par la potasse caustique et l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre ammoniacal.

Composition du gaz des diverses cloches, et suivant l'ordre dans lequel il a été recueilli.

	1re cloche.	2e cloche.	3e cloche.	4e cloche.	5e cloche.	6e cloche.	7e cloche.
Hydrogène.......	59,11	58,64	60,55	60,48	60,18	60,37	59,86
Oxyde de carbone.	21,89	26,07	20,00	20,83	21,42	19,31	20,76
Acide carbonique.	19,00	15,29	19,45	18,69	18,40	20,32	19,38

On voit par cette analyse que le gaz a presque toujours conservé la même composition à tous les temps de sa production. La quantité d'acide carbonique, comparée à celle de l'oxyde de carbone, a aussi été trouvée beaucoup plus forte que cela ne s'observe habituellement. Ce résultat pouvant tenir à une trop faible température, j'ai répété l'expérience en ayant soin cette fois de porter au rouge blanc le tube de porcelaine, et de le maintenir à ce degré de chaleur pendant tout le temps du passage de la vapeur d'eau à travers le charbon. Le gaz obtenu de cette nouvelle opération a été analysé comparativement par le protochlorure de cuivre ammoniacal et par la combustion dans l'eudiomètre à mercure.

	Composit. déduite de l'analyse par la 1re méthode.
Hydrogène............	52,64
Oxyde de carbone......	41,36
Acide carbonique.......	6,00
	100,00

	Composit. déduite de l'analyse par la 2e méthode.
Hydrogène.	49,62
Oxyde de carbone	42,21
Acide carbonique.	6,00
Hydrogène protocarboné.	2,17
	100,00
Oxygène employé. . .	50,25

La proportion d'oxyde de carbone est bien supérieure ici à celle de l'acide carbonique. L'analyse par la combustion donne, comme on le savait déjà, des résultats beaucoup plus précis que ceux fournis par le protochlorure de cuivre ammoniacal, quoique ce réactif puisse généralement suffire seul pour ce genre d'analyse. On peut encore, en dosant préalablement l'acide carbonique, arriver par un simple calcul à l'appréciation exacte, sans autre expérience, des quantités d'hydrogène et d'oxyde de carbone, quand on ne veut pas tenir compte de l'hydrogène protocarboné.

Dans une troisième expérience, on a remplacé le charbon de bois par du coke qui avait été calciné d'avance dans un creuset de platine, au-dessous d'une couche de sable, afin de le priver entièrement des principes volatils qu'il retient toujours. Le gaz que la vapeur d'eau a produit en passant sur le coke incandescent, a été analysé au moyen de l'eudiomètre. Il contenait :

Hydrogène.	54,52
Oxyde de carbone	31,86
Acide carbonique.	12,00
Hydrogène protocarboné.	1,62
	100,00
Oxygène employé. . . .	46,43

On devait encore désirer connaître si la plus ou moins grande quantité de charbon, mise dans le tube de porce-

laine, aurait une influence marquée sur la production, plus ou moins grande, de l'oxyde de carbone.

Pour cela, on a fait passer de la vapeur d'eau sur un seul fragment de charbon calciné, dont les dimensions dans tous les sens ne dépassaient pas 2 centimètres. On a trouvé au gaz recueilli la composition suivante :

Hydrogène........ ...	54,25
Oxyde de carbone.....	35,37
Acide carbonique......	8,64
Hydrogène protocarboné.	1,74
	100,00
Oxygène employé...	48,29

Cette expérience, reproduite plusieurs fois avec le même résultat, tendrait, par conséquent, à démontrer que la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone aurait lieu instantanément et qu'elle n'exigerait pas toujours, pour se produire, la présence d'une longue colonne de charbon.

Quelques auteurs émettent l'opinion, d'après une analyse de M. Bunsen (1), que, dans la décomposition de l'eau par le charbon, l'oxygène se partage en deux parties égales, dont une forme de l'acide carbonique et l'autre de l'oxyde de carbone. Le phénomène peut certainement se passer ainsi, mais il est loin d'être aussi constant dans sa manifestation qu'on semble le croire.

Il nous reste encore, pour compléter l'étude du gaz extrait de l'eau, à déterminer son action sur les animaux. Cette action peut être prévue pour ainsi dire en raison de la grande quantité d'oxyde de carbone qu'il renferme. Les effets pernicieux de ce dernier corps sont bien connus depuis les expériences si exactes de M. Félix Leblanc (2). J'ai

(1) BERZELIUS, *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, page 42, année 1841.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 239.

répété quelques-unes de ces expériences, afin d'en comparer les résultats avec ceux que me donneraient les essais que j'allais entreprendre.

J'ai opéré d'abord sur un moineau plein de vie que j'ai fait passer sous une cloche de verre de 4 litres de capacité, remplie d'air pur, et reposant sur le mercure à la surface duquel flottait un disque de liége destiné à servir de support à l'oiseau.

J'ai ajouté alors à l'air pur de la cloche 1 centième d'oxyde de carbone, comme l'avait fait M. Félix Leblanc, et l'oiseau n'a pas tardé à être inquiet, à osciller, fléchir, étendre les ailes et tomber. Il faut le soustraire promptement à cette atmosphère, car autrement il succombe en un temps qui souvent ne dépasse pas une minute.

Dans une autre expérience, faite dans les mêmes conditions, j'ai mélangé à l'air de la cloche 2 $\frac{1}{2}$ centièmes de gaz extrait de l'eau, débarrassé d'acide carbonique, et son action sur un moineau vigoureux n'a pas été moins rapide que celle de l'oxyde de carbone. Il devait en être ainsi, puisque le gaz avec lequel j'opérais contenait de cet oxyde vénéneux au moins 35 pour 100. L'expérience fut de nouveau répétée, non sur un moineau, mais sur un cochon d'Inde, en ajoutant à l'air pur 5 centièmes du gaz provenant de l'eau, au lieu de 2 $\frac{1}{2}$ centièmes seulement. Au bout d'une minute au plus, on vit le petit animal commencer à souffrir, sa respiration devenir active, cesser de se mouvoir, chanceler et tomber. Bientôt il serait mort si l'on ne s'était empressé de l'enlever du milieu où il était plongé.

Les mêmes animaux n'ont ressenti aucun malaise lorsqu'on a remplacé le gaz extrait de l'eau par une égale proportion d'hydrogène, d'acide carbonique, ou d'hydrogène protocarboné.

Nos expériences constatent une fois de plus l'action énergique de l'oxyde de carbone sur l'économie animale, et permettent aussi de prévoir le danger qu'on aurait à redouter

si, comme la pensée en a été dernièrement émise, on voulait un jour s'en servir comme agent anesthésique dans les opérations chirurgicales.

SUR L'ACTION RÉCIPROQUE DES SELS SOLUBLES ET DES SELS INSOLUBLES;

Par M. J. MALAGUTI,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Rennes.

Depuis bientôt cinquante ans, Dulong a publié dans le LXXXII[e] volume des *Annales de Chimie* des recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles; mais comme l'auteur n'a considéré cette action que pour le cas particulier où l'un des deux sels agissants est un carbonate, les conséquences théoriques qu'il en a déduites n'ont aucun caractère de généralité, et par conséquent elles ne sont pas applicables au cas où l'acide carbonique ne ferait pas partie des deux sels en présence. En effet, l'auteur de ces recherches fait jouer à la faible faculté de saturation de cet acide le principal rôle pour expliquer la décomposition mutuelle des sels qu'il a considérés.

En 1855, M. H. Rose a communiqué à trois reprises à l'Académie des Sciences de Berlin des résultats d'expériences faites sur le même sujet. Si j'ai bien compris ce que j'en ai lu dans les recueils français, il me semble que le savant berlinois a choisi le même terrain que Dulong, car la plus grande partie de ses expériences ont été exécutées sur des couples salins dont un des principes est l'acide carbonique; et, sauf erreur, je crois qu'elles n'offrent à la science aucune conséquence qui n'ait été entrevue par Dulong lui-même.

La question de l'action des sels solubles sur les sels insolubles est donc aujourd'hui à peu près au même point où l'a

laissée Dulong, et depuis environ cinquante ans je ne sache pas que quelque proposition ait été énoncée ayant pour but de modifier celle de l'illustre académicien : la preuve en est que tous les ouvrages les plus accrédités et les plus récents de chimie ou ne font qu'effleurer ce sujet, ou ils reproduisent textuellement les idées de Dulong, dont voici les principales :

« Les sous-carbonates solubles peuvent être considérés » comme des alcalis faibles, qui peuvent enlever à tous les » sels insolubles une petite quantité de leur acide : cet effet » serait bientôt limité, si l'alcali était pur, par la résistance » croissante de la base. Mais celle-ci trouvant dans le li- » quide un acide (l'acide carbonique) avec lequel elle peut » former un sel insoluble, elle s'y réunit et rétablit ainsi » les conditions primitives de l'expérience ; le même effet » se produit successivement sur de nouvelles portions des » substances jusqu'à ce que le degré de saturation du li- » quide soit en équilibre avec la force de cohésion du sel » insoluble..... L'expérience inverse s'explique avec la » même facilité. Lorsqu'un carbonate insoluble est en con- » tact avec un sel neutre soluble, la base du carbonate doit » tendre à partager l'acide du sel neutre ; et si de cette » union il peut résulter un sel insoluble, la force de co- » hésion propre à ce composé en détermine la formation. » L'acide carbonique, dont l'élasticité n'est plus vaincue » par l'affinité de la base combinée à un acide plus fixe, » s'échappe à l'état de gaz ; le même effet se produisant sur » de nouvelles quantités, le liquide devient assez alcalin » pour absorber l'acide carbonique à son état naissant : il » se forme donc du sous-carbonate de soude ou de potasse » qui remplace le sel neutre décomposé. Ces phénomènes » continuent jusqu'à ce que la résistance qu'oppose l'excès » d'alcali (carbonate alcalin) qui s'est développé à la préci- » pitation de l'acide, fasse équilibre à la force avec laquelle » cette précipitation tend à s'effectuer. »

Il est regrettable qu'un esprit aussi élevé que celui de Dulong ne se soit pas occupé de l'action mutuelle des sels solubles et insolubles autres que les carbonates. Frappé de la grande analogie des résultats, il aurait vu qu'une seule explication était indispensable, et il aurait renoncé à celle qui n'est applicable qu'à un ordre particulier de faits.

Il faut cependant le reconnaître, si Dulong n'a pas énoncé une formule générale pour fixer la cause de l'échange mutuel souvent limité des principes constitutifs de deux sels dont un soluble, l'autre insoluble, il a parfaitement saisi la cause qui limite l'échange, en disant que la décomposition s'arrête lorsque la quantité du nouveau sel soluble qui se forme fait équilibre à la force avec laquelle la précipitation de l'acide du sel soluble primitif tend à s'effectuer. Aussi a-t-il démontré le premier que l'on paralyse l'action d'un sel soluble lorsque l'on fait intervenir une certaine quantité du même sel soluble qui se formerait s'il agissait sur un sel insoluble donné. Ainsi le carbonate de potasse attaque le sulfate de baryte; mais il n'en est plus ainsi s'il est mêlé préalablement à une certaine proportion de sulfate de potasse : le sulfate de soude attaque le carbonate de baryte, mais il sera inerte si on le mêle d'avance à une certaine quantité de carbonate de soude.

Les faits observés par Dulong sont fort exacts; les explications susceptibles d'être généralisées le sont également, mais celles qui restent avec un caractère de spécialité sont insuffisantes. C'est à combler cette lacune que je destine ce travail.

Dans le tome XVII des *Annales des Mines* (année 1850), j'ai publié, en commun avec mon collègue, M. Durocher, de nombreux faits qui prouvent que des substances réputées insolubles se décomposent mutuellement dans un laps de temps plus ou moins long, par cela seul que le contact de

leurs particules est facilité par l'eau. Ainsi, par exemple, du sulfure de cadmium broyé, soit avec du chlorure d'argent, soit avec du protochlorure de mercure, donne naissance à du sulfure de mercure ou d'argent et à du chlorure de cadmium; il en est de même si l'on remplace le sulfure de cadmium par du sulfure de cuivre ou du bisulfure d'étain. Lorsque le chlorure d'argent est dissous soit dans l'hyposulfite de soude, ou dans l'ammoniaque, il est *immédiatement* plus ou moins décomposé par presque tous les sulfures, les sulfo-arséniures et les arséniures; parmi ces faits, il y en a qui pourraient servir à des démonstrations de cours. Ainsi en agitant de la poudre de cuivre sulfuré naturel (dépouillé par l'ammoniaque des traces d'oxyde qui le recouvrent) avec une dissolution ammoniacale de chlorure d'argent, on obtient à l'instant même une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre, et l'argent passe en partie à l'état métallique et en partie à l'état de sulfure.

Les dissolutions salines proprement dites, mises en contact prolongé, ou, pour faciliter la réaction, soumises à l'ébullition avec des sulfures, arséniures, sulfo-arséniures, etc., etc., se décomposent plus ou moins, de manière à prouver qu'il s'est opéré des échanges entre les principes constitutifs des corps agissants : mes recherches sur l'action réciproque des sels solubles (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXVII, 3e série); celles de M. Margueritte (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXVIII, page 304); celles de M. Reynoso (*Comptes rendus de l'Académie*, séance de 13 août 1855); celles de M. Tissier (*Comptes rendus de l'Académie*, séance du 3 septembre 1855), en confirmant les observations de Gay-Lussac, ont démontré que lorsque l'on mêle deux sels solubles, ils se décomposent de telle sorte, qu'il s'introduit dans la masse liquide deux nouveaux sels, et alors quatre sels se trouvent en présence. Cette tendance des corps composés à échanger mutuellement leurs éléments, dans une

certaine mesure, et à former pour ainsi dire de nouveaux systèmes à équilibre plus stable est tellement manifeste; des faits analogues qui se réalisent dans le grand laboratoire de la nature témoignent de cette tendance sur une échelle si gigantesque, que la mettre en doute, c'est méconnaître les faits les plus palpables et les plus répétés sous toutes les formes.

Si cette tendance exprime une loi naturelle, pourquoi les décompositions qui proviennent de l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles ne rentreraient-elles pas dans cette même loi?

Lorsque l'on fait bouillir une dissolution d'un sel tenant en suspension un second sel insoluble, l'un et l'autre ne contenant aucun élément commun, trois cas se présentent :

1°. Il n'y a point d'action;

2°. Il y a décomposition complète;

3°. Il y a décomposition partielle.

Lorsqu'il n'y a pas d'action, il y en a une complète ou très-avancée en renversant l'expérience; réciproquement, quand la décomposition est complète il n'y a que peu ou point de décomposition dans l'expérience inverse; enfin quand la décomposition est partielle, on observe encore une décomposition partielle dans l'expérience renversée.

Les deux premiers cas rentrent dans les lois ordinaires de la chimie, car ils ne se présentent jamais que lorsque la différence d'insolubilité entre le sel qui doit se décomposer et celui qui doit se former est considérable; c'est ce qu'a déjà remarqué M. H. Rose. Mais le dernier cas, c'est-à-dire celui où la décomposition n'est point complète, l'action se passant entre équivalents égaux, est le seul qui doit être examiné, vu qu'il offre des particularités extraordinaires.

On a cru que tous les faits de cet ordre dépendent tantôt de la cohésion, tantôt de l'insolubilité; quant à l'affinité,

je ne sache pas qu'elle ait jamais été invoquée pour expliquer des phénomènes qui à mon avis rentrent dans la même loi qui comprend tous les phénomènes de double échange.

Si je parviens à montrer que la cohésion et l'insolubilité relatives des sels en présence sont insuffisantes pour expliquer ces faits, devra-t-on être moins absolu dans le rejet de toutes les autres influences chimiques que l'on désigne collectivement par le nom d'*affinité ?*

Avant de discuter l'opinion de Dulong sur ce sujet, je dois dire ce que j'entends par le mot *cohésion*. J'appelle cohésion, cette force qui tient réunies les molécules similaires, et qui peut être vaincue par la force de dissolution, par la chaleur, etc., etc. J'appelle *adhérence* la force qui retient les particules similaires ou non similaires attachées les unes aux autres, et qui peut être vaincue par des forces de nature mécanique, telles que le choc, la traction, etc., etc.

Il est inutile d'insister sur ce fait, que plus un sel dit insoluble est mécaniquement divisé, plus il présente de surface au dissolvant, et plus tôt sa décomposition atteint les dernières limites. Je ne me préoccupe donc pas de l'adhérence, puisque je la suppose réduite à sa plus simple expression dans toutes les substances salines sur lesquelles on veut opérer.

Je rappellerai maintenant de quelle manière Dulong, en terminant son Mémoire, explique le fait général de l'action mutuelle des sels solubles et des sels insolubles.... « Après » avoir constaté, dit-il (*Annales de Chimie*, tome LXXXII, » page 306), par des expériences directes la décomposi- » tion réciproque d'un grand nombre de sels insolubles et » de sels solubles, j'ai recherché l'explication de ce phé- » nomène et le moyen d'en prévoir les résultats. L'ana- » logie fondée sur les phénomènes semblables qui ont lieu » entre les sels solubles, m'a naturellement conduit à re- » garder les divers degrés de cohésion propre à chaque sel

» insoluble, comme étant la cause de ces décompositions.
» On conçoit, en effet, que la cohésion de deux sels également insolubles peut être différente; et que si un sel insoluble setrouvait en contact avec un sel soluble, dont les principes, en s'échangeant réciproquement avec ceux des premiers, pussent donner naissance à un autre sel insoluble jouissant d'une plus grande cohésion, il devait y avoir décomposition. Si donc on pouvait avoir un moyen d'apprécier les différents degrés de cohésion propre à chaque sel insoluble, comme on évalue les différents degrés de solubilité de ceux qui sont solubles, on pourrait prédire la décomposition des sels qui réunissent les conditions ci-dessus avec autant de facilité que l'on prévoit celle des sels solubles. Or les résultats de la décomposition des carbonates insolubles par les sels solubles fournissent un moyen simple, sinon d'évaluer l'intensité absolue de cette force, au moins de connaître les différences que présentent à cet égard les sels insolubles.

» Lorsqu'un sel soluble cesse de décomposer un carbonate insoluble, il y a équilibre entre la force avec laquelle le sel insoluble tend à se précipiter, et l'excès d'alcali développé dans la dissolution; il résulte de là que plus cette tendance à la précipitation sera grande, plus l'excès d'alcali qui se développera sera considérable. Si donc l'on déterminait pour chaque sel insoluble le rapport qui existerait entre la quantité régénérée et la quantité totale du sel qui aurait pu se former par l'entière précipitation de l'acide, en comparant les divers rapports obtenus pour tous les sels formés avec la même base, on en conclurait aisément l'échelle de leur cohésion; et par le rang qu'occuperait un sel donné dans cette échelle, on pourrait connaître quels seraient les sels solubles qui pourraient le décomposer. »

Dulong prétend donc que les phénomènes de double décomposition entre sels solubles et sels insolubles dépendent

de la cohésion, et que par conséquent lorsqu'un sel insoluble est plus ou moins décomposé par un sel soluble, cela tient à ce que la cohésion est plus ou moins grande que celle du nouveau sel insoluble qui doit se former.

Voici des faits qui me semblent en opposition avec cette manière de voir.

1°. Le sulfate de strontiane se décompose presque entièrement lorsqu'il est mis aux prises avec le carbonate de soude : donc, suivant Dulong, la cohésion du carbonate de strontiane est incomparablement plus grande que celle du sulfate de strontiane. Si ceci est exact, il arrivera que lorsque l'on fait agir un même sel soluble sur le sulfate et le carbonate de strontiane, la décomposition de ce dernier sel sera beaucoup moindre que celle de l'autre sel.

Or la fraction d'équivalent du carbonate et du sulfate de strontiane qui se décompose, lorsque ces deux sels sont attaqués séparément par le phosphate de soude, ou en d'autres termes leurs *coefficients de décomposition*, sont presque égaux, $\frac{44,12}{100}$ dans un cas, $\frac{45.00}{100}$ dans l'autre.

2°. Les phosphates bibasiques de chaux et de baryte présentent le même coefficient de décomposition, lorsqu'ils sont attaqués par le carbonate de soude : donc les carbonates de chaux et de baryte, soumis à l'action du phosphate bibasique de soude, devraient offrir les mêmes coefficients de décomposition; cependant, celui de baryte a pour coefficient $\frac{50}{100}$, et celui de chaux $\frac{39,21}{100}$.

3°. Le phosphate bibasique de plomb et le phosphate bibasique de baryte, attaqués par une dissolution de sulfate de potasse, équivalent pour équivalent, présentent deux coefficients de décomposition qui sont entre eux :: 1 : 3. En effet, celui du phosphate de plomb est $\frac{12,13}{100}$, celui du phosphate de baryte est $\frac{35,00}{100}$. Ainsi le sulfate de baryte

ayant une cohésion trois fois plus grande que celle du sulfate de plomb devrait, une fois soumis à l'action d'un même sel soluble, soit du phosphate de soude par exemple, se décomposer trois fois moins que le sulfate de plomb. Eh bien, le sulfate de plomb et le phosphate de soude ont pour coefficient $\frac{46}{100}$, et le sulfate de baryte, dans les mêmes circonstances, a pour coefficient $\frac{1,5}{100}$, au lieu d'un peu plus de $\frac{15}{100}$.

4°. Les chromates de baryte et d'argent, sous l'action du carbonate de soude, ont pour coefficients $\frac{24}{100}$ et $\frac{35}{100}$: par conséquent le carbonate d'argent accuse une cohésion moitié plus forte que celle du carbonate de baryte. Ces deux carbonates, mis aux prises avec un chromate soluble, le chromate de potasse par exemple, devraient reproduire les deux chromates de baryte et d'argent dans le rapport de $\frac{1,5}{1}$, mais l'expérience a donné pour le carbonate de baryte $\frac{70,2}{100}$, et pour le carbonate d'argent $\frac{77,0}{100}$, c'est-à-dire $\frac{1}{1,09}$.

Ces exemples prouvent, il me semble, que l'explication proposée par Dulong est insuffisante.

D'ailleurs, si cet illustre savant envisageait la cohésion comme étant la force qui agit sur les molécules similaires, il devait admettre de toute nécessité que l'influence de la cohésion est précédée par celle de l'affinité ; car, ainsi que l'a observé Gay-Lussac, avant que les molécules similaires du nouveau sel insoluble apparaissent, il a fallu que les éléments constitutifs de ces mêmes molécules s'unissent entre eux, ce qui n'a pu avoir lieu qu'en vertu de l'affinité.

D'un autre côté, dès qu'il y a un commencement de décomposition entre un sel dit insoluble et un autre sel dissous dans l'eau, on ne voit pas pourquoi la décomposition

ne serait pas complète. Supposons qu'un équivalent de carbonate de potasse dissous dans l'eau agisse sur un équivalent de sulfate de baryte suspendu dans la dissolution, et que par un moyen convenablement choisi on retire du mélange les deux nouveaux sels (sulfate de potasse et carbonate de baryte) à mesure qu'ils se formeront; il est évident que les deux sels primitifs se trouvant entre eux toujours dans le même rapport atomique, continueront à se décomposer mutuellement jusqu'à la dernière parcelle : c'est ce que Dulong a fait voir lorsqu'en opérant sur ces deux mêmes sels, il a remplacé, après un certain temps d'ébullition, la liqueur bouillante par une nouvelle dissolution de carbonate de potasse.

Mais lorsque les deux nouveaux sels qui résultent de la décomposition réciproque des deux sels primitifs ne sont pas écartés, l'action s'arrête, et l'ébullition la plus prolongée ne la ranime pas; car s'il est démontré que les deux nouveaux sels qui se sont formés dans le mélange exercent à leur tour une action décomposante réciproque, il n'y a pas de raison pour ne pas admettre que la suspension d'action n'est qu'apparente, et que si elle échappe à l'appréciation, c'est qu'il arrive un moment où la quantité du sel insoluble qui se décompose est égale à la quantité du même sel insoluble qui se forme. Dulong n'a pas obtenu le moindre indice de décomposition lorsqu'il a fait bouillir du carbonate de potasse et du sulfate de la même base avec du sulfate de baryte : M. Rose a constaté le fait, et moi-même, après avoir fait bouillir pendant quatre heures $\frac{1}{5}$ d'équivalent de carbonate de baryte, $\frac{4}{5}$ d'équivalent de sulfate de baryte, $\frac{1}{5}$ d'équivalent de sulfate de soude, et $\frac{4}{5}$ d'équivalent de carbonate de soude, j'ai trouvé que les rapports des quatre sels n'avaient pas sensiblement changé.

On peut donc admettre que dans l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, il arrive un moment où il y a égalité entre les quantités atomiques des sels qui se

décomposent et les quantités atomiques des sels qui se forment, et que c'est cette pondération et non la cohésion qui paraît arrêter l'action : en effet, si, au lieu de soustraire les deux nouveaux sels qui se forment par la décomposition partielle de deux sels primitifs, on augmente convenablement la proportion du sel soluble primitif, le point d'équilibre ou, si l'on veut, la pondération entre les quatre sels ne peut plus être atteinte ; l'égalité entre les décompositions et les recompositions ne peut plus avoir lieu, par conséquent le sel insoluble primitif disparaît complétement. Aussi ai-je décomposé 1 équivalent de sulfate de baryte en le faisant bouillir avec 6 équivalents de carbonate de soude sans me préoccuper des nouveaux sels qui pouvaient se former. On conçoit que dans ce cas le carbonate de soude en excès, non-seulement agit sur le sulfate de baryte vis-à-vis duquel il se trouve au commencement de l'expérience, mais il agit également sur cette portion qui prend naissance en vertu de l'action réciproque du sulfate de soude et du carbonate de baryte qui se forment successivement dans la masse.

Mais si la cohésion n'est pour rien dans la suspension de l'action qu'exerce un sel soluble sur un sel insoluble, pourquoi les deux coefficients de décomposition que présentent deux couples salins renfermant les mêmes principes, mais inversement distribués, ne sont-ils pas toujours réciproquement complémentaires ? Selon moi, s'il en était autrement, il faudrait admettre qu'il n'y a aucune différence entre une action rapide émanant de tous les points d'une masse, et une action lente qui a lieu successivement sur quelques points seulement de cette masse, et qui permet, par cela même, l'accomplissement des réactions pouvant troubler la marche générale du phénomène.

Qu'on suppose, par exemple, dix molécules de carbonate de soude agissant sur un égal nombre de molécules de sulfate de baryte : la décomposition étant lente à cause de l'insolubilité de ce dernier sel, on pourra admettre qu'à un

certain moment le dixième seulement de ces deux masses se trouve décomposé, et qu'il y ait formation d'une molécule de carbonate de baryte et d'une molécule de sulfate de soude : celles-ci agiront à leur tour l'une sur l'autre et tendront à reproduire les deux mêmes sels d'où elles sont dérivées ; mais leurs deux masses respectives se trouvant très-petites relativement aux deux autres masses qui agissent simultanément, les effets particuliers de leur réaction propre ne seront pas sensibles, tandis que la décomposition des deux sels primitifs marchera rapidement : en d'autres termes, il y aura des influences de masse avec lesquelles Berthollet nous a appris à compter.

D'un autre côté, lorsqu'en vertu de la décomposition croissante des deux masses primitives, la quantité des deux nouveaux sels sera devenue relativement notable, une nouvelle influence, l'*état naissant*, tendra à masquer les effets successifs de la première décomposition, de sorte que l'action mutuelle des sels en présence finit par se ralentir et par manifester des fluctuations qui signalent l'intervention de nouvelles influences perturbatrices.

Et avant tout, il faut bien admettre que la cohésion mécanique des sels insolubles pulvérulents peut légèrement augmenter par suite de l'ébullition. L'expérience suivante le prouve.

Un équivalent de sulfate de baryte artificiel a bouilli pendant deux heures dans de l'eau tenant en dissolution 1 équivalent de carbonate de soude ; cette dissolution se trouvait dans un de ces appareils à réfrigérant où l'ébullition la plus prolongée n'entraîne pas un abaissement dans le niveau du liquide : la décomposition des deux sels s'est élevée aux 17 ½ centièmes de l'équivalent.

Une seconde expérience a été faite dans les mêmes conditions, à cela près qu'on a opéré avec du sulfate de baryte qui avait servi à une autre expérience analogue, mais qui avait duré quatre heures. Ce sulfate de baryte se trouvait

naturellement enduit de carbonate de baryte : dans cette seconde expérience, la décomposition n'a pas atteint les 16 centièmes.

Enfin, on a répété une troisième expérience, en se servant de sulfate de baryte pareil à celui de l'expérience précédente, et auquel on avait enlevé, au moyen de l'acide azotique étendu, le carbonate de baryte dont il était enduit. Ici la décomposition du sulfate de baryte est restée au-dessous des 17 centièmes.

Ainsi les rapports des coefficients de décomposition pour ces trois cas sont :

1°. Pour le sulfate de baryte artificiel........ 17,47

2°. Pour le sulfate de baryte artificiel enduit de carbonate de baryte par suite d'une ébullition de quatre heures dans une dissolution de carbonate de soude.. 15,94

3°. Pour le sulfate de baryte artificiel débarrassé, au moyen de l'acide azotique étendu, de la portion de carbonate de baryte dont il était enduit par suite d'une ébullition de quatre heures dans une dissolution de carbonate de soude.................... 16,84

Il résulte de ces expériences que le fait seul de l'ébullition prolongée peut contribuer à faire varier les résultats, en introduisant dans la marche du phénomène de nouvelles causes de perturbation, entre autres une augmentation d'adhérence entre particule et particule, et l'action toute mécanique du nouveau sel insoluble qui, servant d'enduit au sel insoluble primitif, l'abrite, jusqu'à un certain point, de l'action décomposante du premier sel soluble.

Ces influences perturbatrices et accidentelles sont rendues encore plus évidentes par la comparaison des résultats obtenus par une série d'expériences ne différant entre elles que par leur durée.

Voici dix expériences dont la plus longue a duré seize heures, et la plus courte trente minutes : elles ont été exé-

cutées avec une scrupuleuse exactitude, et les analyses qu'elles ont réclamées ont été faites avec le plus grand soin. Les substances mises en présence ont été toujours identiques, les proportions ont été toujours les mêmes, la durée de l'expérience a seule varié. Dans tous les cas, c'était un équivalent de sulfate de baryte qui se trouvait aux prises avec un équivalent de carbonate de soude; et pour écarter les difficultés qu'on rencontre lorsqu'on veut entretenir l'ébullition d'un liquide tenant en suspension une quantité notable de matières insolubles; le poids de sulfate de baryte n'a jamais été supérieur à un demi-gramme, et le volume de la dissolution contenant une quantité proportionnelle de carbonate de soude anhydre n'a jamais dépassé les 30 centimètres cubes.

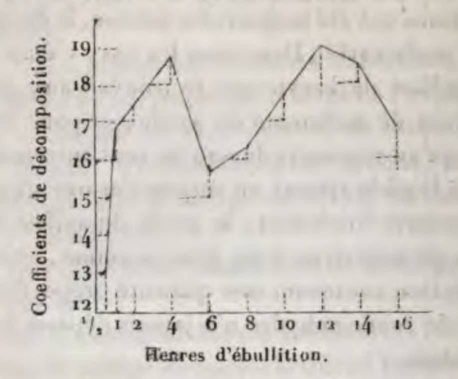
Tableau des décompositions obtenues entre le sulfate de baryte et le carbonate de soude par des ébullitions à durée variable.

Durée de l'ebullition.	Coefficient de décomposition.
0^h,30......	12,94
1,0.......	16,78
2,0.......	17,47
4,0.......	18,73
6,0.......	15,79
8,0.......	16,26
10,0.......	17,88
12,0.......	19,00
14,0.......	18,42
16,0.......	16,84

Pour bien saisir la relation bizarre qui existe entre ces différents coefficients, il est bon de les traduire graphiquement en adoptant pour abscisses les coefficients numériques, et pour ordonnées les temps d'ébullition : on trouvera une courbe dont les irrégularités ne sauraient, à mon avis, être expliquées qu'en invoquant les causes accidentelles pertur-

batrices dont je viens de parler. Voici cette courbe :

Courbe du sulfate de baryte et du carbonate de soude.



On voit que dans les premiers moments d'ébullition la déomposition marche rapidement, mais bientôt elle se ralentit; elle marche néanmoins jusqu'à ce qu'elle arrive à un point culminant de sa course, et puis elle descend brusquement pour remonter encore, et ensuite descendre de nouveau.

Elle marche rapidement tout d'abord, car la décomposition inverse qui doit avoir lieu entre le carbonate de baryte et le sulfate de soude est trop faible dans les premiers moments pour lui présenter un obstacle sérieux; mais enfin cet obstacle se fait sentir, et alors les actions contraires luttent jusqu'à ce qu'elles deviennent égales : il y a alors un point d'arrêt qui nécessairement doit être le point culminant; mais bientôt la force contraire l'emporte, et il se forme plus de sulfate de baryte qu'il ne s'en décompose. Disons pourquoi.

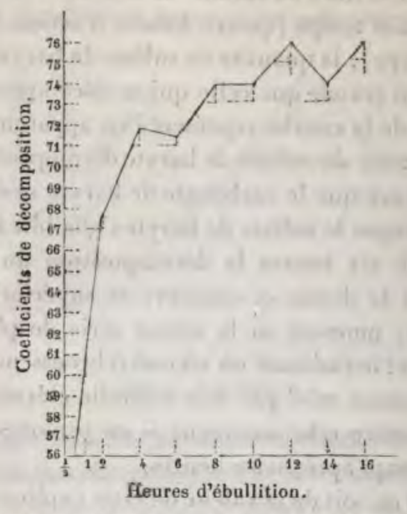
Parmi les causes qui font ralentir la décomposition du premier couple salin, il faut compter l'obstacle mécanique qu'apporte le carbonate de baryte qui va en se formant, obstacle dont nous avons reconnu plus haut la réalité ; tandis que ce carbonate de baryte dérobe mécaniquement le

sulfate de baryte à l'action du carbonate de soude, il reste exposé à l'action libre du sulfate de soude; voilà pourquoi, après un certain temps (quatre heures d'action dans le cas qui nous occupe), la quantité de sulfate de baryte qui se régénère est plus grande que celle qui se décompose, d'où rebroussement de la courbe représenté en apparence par une quantité moindre de sulfate de baryte décomposé.

Mais à mesure que le carbonate de baryte se décompose, l'abri qui masque le sulfate de baryte s'affaiblit à tel point, qu'au delà de six heures la décomposition du sulfate de baryte prend le dessus et conserve sa supériorité jusqu'à douze heures, moment où la même série de phénomènes recommence et occasionne un second rebroussement, qui serait probablement suivi par une nouvelle élévation, et ensuite par un autre rebroussement si on prolongeait l'expérience longtemps après seize heures.

Quoi qu'il en soit de la valeur de cette explication, la sinuosité de la courbe est un fait réel puisque la différence entre les décompositions extrêmes est trop grande pour être attribuée à des erreurs d'observation; au surplus, si la sinuosité de la courbe n'est pas une illusion, et si la théorie d'après laquelle je l'explique est tant soit peu fondée, le carbonate de baryte et le sulfate de soude doivent offrir de leur côté de moins grandes sinuosités que le sulfate de baryte et le carbonate de soude; c'est ce qui a lieu, en effet, comme on peut s'en assurer par le tracé graphique suivant :

Courbe du carbonate de baryte et du sulfate de soude.



Les différents angles de cette ligne brisée correspondent aux nombres qui suivent :

Temps d'ébullition.	Décomposit. exprimée en centièmes d'équiv.	Temps d'ébullition.	Déc. exprimée en cent. d'équiv.
$0^h,30^m$. . .	56,57	8^h.	73,80
1,0. . . .	60,57	10.	73,80
2,0.	67,71	12.	75,88
4,0.	71,88	14.	73,80
6,0.	71,37	16.	75,54

On voit que la décomposition du carbonate de baryte marche, comme dans le cas précédent, à peu près régulièrement pendant quatre heures. A partir de ce moment, les obstacles se font sentir et (encore comme dans le cas précédent) le maximum de décomposition n'a lieu qu'à la fin de la douzième heure d'ébullition, non sans avoir subi deux points d'arrêt dont un approche d'un rebroussement; et, chose remarquable, le minimum de décomposition considéré à partir du moment où la quasi-régularité de la courbe

disparaît, coïncide, dans les deux expériences, avec la fin de la sixième heure d'ébullition.

Il paraît résulter de ce qui précède, que dans l'action des sels solubles neutres sur les sels insolubles également neutres, la cohésion moléculaire n'y joue aucun rôle, et que l'adhérence n'y joue qu'un rôle extrêmement limité; ce qui met des bornes à la décomposition, c'est l'intervention d'actions égales et contraires s'exerçant entre les deux nouveaux sels qui proviennent de la décomposition partielle des deux sels primitivement mis en présence.

Quelques chimistes ont cru voir, dans ce qui se passe lors de l'action des sels solubles sur les sels insolubles, une question d'insolubilité relative : en d'autres termes, ils ont fait dépendre ces phénomènes des lois de Berthollet. Ils ont dit : Si le sel qui doit se précipiter est plus insoluble que celui qui doit se décomposer, la différence des deux insolubilités sera la mesure de la décomposition.

Cette manière de voir paraît d'abord une reproduction de celle de Dulong, que nous venons de discuter; mais il n'en est rien, car ce savant considérait l'*insolubilité* comme indépendante de la *cohésion*.

Il est inutile d'ajouter que ces mêmes chimistes admettent avec raison qu'il n'y a pas d'insolubilité absolue. Ainsi, par exemple, quoi de plus naturel qu'un équivalent de sulfate de strontiane, sel sensiblement soluble dans l'eau, soit presque complétement décomposé par une dissolution d'un équivalent de carbonate de soude, puisque la solubilité du carbonate de baryte est presque nulle!

Cette manière d'envisager la question est juste dans quelques cas particuliers, mais elle ne l'est pas dans tous les cas possibles. En effet, si la plus grande insolubilité du sel qui doit se former était la cause de sa formation, on ne voit pas pourquoi la décomposition du premier couple salin ne serait pas complète. La formation du sel plus insoluble soustrayant au dissolvant la faible portion du sel moins inso-

luble qu'il tient en dissolution, le dissolvant doit se trouver dans le cas d'en dissoudre une autre portion ; d'où la continuation de la décomposition jusqu'à la dernière parcelle. Mais il n'en est pas ainsi, et l'on sait que la décomposition réciproque de deux sels, dans les circonstances que nous considérons, est presque toujours limitée.

D'après les expériences de M. Bineau, la solubilité du *carbonate de chaux* est $\frac{1}{300,000}$, et celle du *carbonate de baryte* est $\frac{1}{400,000}$. De mon côté j'ai trouvé que la solubilité du *phosphate bibasique de chaux* est $\frac{1}{1,000,000}$, tandis que celle du *phosphate bibasique de baryte* est $\frac{1}{10,000}$.

Cela admis, qu'arrivera-t-il lorsqu'on fera bouillir séparément des quantités proportionnelles de carbonate de chaux et de carbonate de baryte avec du phosphate de soude? Il doit arriver que l'insolubilité du phosphate bibasique de chaux étant infiniment plus grande que celle du carbonate de chaux, la décomposition de ce dernier sel sera considérable : par contre, l'insolubilité du biphosphate de baryte étant beaucoup moindre que celle du carbonate de baryte, celui-ci ne devra guère se décomposer. Néanmoins, pour le même sel soluble (le phosphate de soude) le coefficient de décomposition du carbonate de chaux est 39,21 et celui du carbonate de baryte est 50 ; ces résultats sont diamétralement opposés à ceux que la théorie promet.

Renversons les expériences, et les résultats ne seront pas plus satisfaisants. Le coefficient de décomposition du phosphate bibasique de chaux et du carbonate de soude est 25,36, celui du phosphate bibasique de baryte et du carbonate de soude est 25,44. Comment se fait-il qu'il y ait égalité dans les coefficients, tandis qu'il y a des différences énormes dans les degrés d'insolubilité soit parmi les sels primitifs, soit parmi les sels qui doivent se former?

La solubilité de l'oxalate de chaux est $\frac{1}{500,000}$: celle de l'oxalate de baryte est incomparablement plus grande. Eh bien, ces deux oxalates ont un même coefficient de décomposition lorsqu'on les attaque par une dissolution d'une quantité proportionnelle de carbonate de soude ; dans les deux cas les coefficients sont représentés par 85.

Je pourrais citer une multitude d'autres faits qui tendent à prouver que l'influence des solubilités relatives, sans être nulle, n'exerce qu'une influence peu sensible dans l'ensemble des phénomènes dont il s'agit.

Cette conclusion n'empêche pas que, dans quelques cas particuliers, la décomposition réciproque des sels ne soit un résultat de la différence de solubilité entre le sel extrêmement peu soluble qui doit se former, et celui très-sensiblement soluble qui doit se décomposer. Ainsi, par exemple, la décomposition complète d'un équivalent de sulfate de chaux ou de plomb par un équivalent d'un carbonate alcalin dépend évidemment de la différence de solubilité entre les sulfates et les carbonates des deux bases : aussi les carbonates de chaux et de plomb ne sont-ils nullement décomposés par les sulfates alcalins ; dans ces cas tout rentre dans les lois Bertholliennes. Ce qui n'y rentre pas, c'est cette espèce de pondération qui existe entre quatre sels en présence, qui paraissent inertes vis-à-vis les uns des autres, bien que leur action réciproque soit très-appréciable lorsqu'on les considère deux à deux.

J'arrive au point le plus délicat de la question : l'influence de l'affinité. On a tant dit et répété que les affinités ne sont pour rien dans les phénomènes de double échange, que c'est presque de l'audace que d'en douter. Cependant je ne sais comment on expliquerait les faits suivants sans invoquer l'influence des affinités.

On fait agir sur un sel insoluble un sel soluble à base de soude ; on répète la même expérience, à cela près que le sel so-

luble a pour base la potasse, toutes les autres conditions éta
parfaitement identiques : on obtient deux coefficients de d
composition différents. Les nombres suivants le prouvent

Formules des sels agissants.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels agissants.	Coeffi de décom
PhO^5, 2 BaO, HO 2 CO^2 KO	46,82	PhO^5, 2 BaO, HO 2 CO^2, NaO......	25
PhO^5, 2 KO, HO. 2 CO^2, BaO......	27,77	PhO^5, 2 NaO, HO 2 CO^2, BaO......	50
SO^3, BaO........ CO^2, KO........	22,17	SO^3, BaO........ CO^2, NaO.......	18
CO^2, BaO....... CrO^3, KO.......	79,00	CO^2, BaO....... CrO^3, NaO......	76
CO^2 CaO........ $\overline{Ox}$, KO........	23,00	CO^2, CaO....... $\overline{Ox}$, NaO.......	18
2 CO^2, CaO...... PhO^5, 2 KO, HO.	41,00	2 CO^2, CaO..... PhO^5, 2 NaO, HO.	39
$\overline{Ox}$, CaO....... CO^2, KO.......	79,44	$\overline{Ox}$, CaO........ CO^2, NaO.......	85
CO^2, BaO....... SO^3, KO........	60,00	CO^2, BO........ SO^3, NaO.......	71
$\overline{Ox}$ PbO........ CO^2 KO........	93,28	$\overline{Ox}$ PbO........ CO^2 NaO........	96

Je pourrais citer un plus grand nombre de faits analogu
(que Dulong et M. H. Rose ont déjà remarqués de leur côt
mais qu'il me suffise de dire qu'il ne m'est jamais arrivé
faire agir séparément des sels congénères à bases alcalin
différentes et d'obtenir les mêmes résultats.

Mais puisque dans toutes ces expériences considérées de

à deux, le sel insoluble qui doit se décomposer et le sel insoluble qui doit se former sont identiques, comment contestera-t-on que les deux sels solubles qui sont les seuls variables, apportent chacun une action chimique qui lui est propre? Et alors comment peut-on exclure l'influence des affinités dans cette sorte de phénomènes? Non-seulement on n'observe jamais d'identité dans les coefficients de décomposition, mais presque toujours les coefficients les plus bas signalent les coefficients les plus élevés dans l'expérience inverse, et réciproquement. Les exemples suivants le démontrent.

	Formules des sels agissants.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels agissants.	Coefficients de décomposit.
1°.	$PhO^5, 2BaO, HO$ $2CO^2, NaO$	25,44	$2CO^2, BaO$ $PhO^5, 2NaO, HO$	50,00
	$PhO^5, 2BaO, HO$ $2CO^2, KO$	46,82	$2CO^2, BaO$ $PhO^5, 2KO, HO$	27,77
2°.	CO^2, BaO SO^3, NaO	71,82	SO^3, BaO CO^2, NaO	18,73
	CO^2, BaO SO^3, KO	60,00	SO^3, BaO CO^3, KO	22,17
3°.	CO^2, BaO CrO^3, NaO	76,00	CrO^3, BaO CO^2, NaO	24,00
	CO^2, BaO CrO^3, KO	79,00	CrO^3, BaO CO^2, KO	20,72

Il est bon de remarquer que ces exemples offrent des rapports tels, que s'ils se reproduisaient dans tous les cas d'action réciproque des sels solubles et insolubles, ils révéleraient une loi très-simple dont voici l'énoncé : *La décomposition de deux couples salins donne lieu à des rapports qui sont réciproques l'un de l'autre lorsqu'il y a inversion dans les éléments de ces couples.* En effet, en nous limitant aux exemples ci-dessus, on trouve :

			Calculé.
1°.	$\dfrac{25,44}{46,82}$	$= \dfrac{27,77}{50}$	52,00
2°.	$\dfrac{71,82}{60,00}$	$= \dfrac{22,17}{18,73}$	18,52
3°.	$\dfrac{76}{79}$	$= \dfrac{20,72}{24,00}$	21,53

En passant en revue les résultats obtenus dans mes recherches, j'ai trouvé que cette loi se vérifie assez souvent si l'on admet comme inévitables les différences quelquefois sensibles entre les coefficients calculés et ceux fournis par l'expérience. Ces différences doivent être attribuées à ce que les coefficients trouvés n'expriment pas toujours des maxima; en effet, dans toutes mes expériences, la durée de l'ébullition n'a jamais dépassé les quatre heures; or nous savons que, du moins pour les deux cas particuliers du sulfate et du carbonate de baryte, la plus grande décomposition a eu lieu après douze heures d'ébullition. Rien ne prouve que telle doit être la durée de l'ébullition pour atteindre un maximum de décomposition, mais rien ne prouve non plus qu'une ébullition de quatre heures soit suffisante. Les coefficients trouvés doivent donc être considérés comme des coefficients aproximatifs et rien de plus. Cela admis, je le répète, la loi se vérifie assez souvent, ainsi que le prouvent les nombres suivants :

	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Coeffic. calculés
1°.	PhO^5, 2 BaO, HO 2 CO^2, KO.....	46,82	2 CO^2, BaO..... PhO^5, 2 KO, HO.	27,77	29,75
	CO^2, PbO...... $\overline{Ox}$, KO........	15,00	$\overline{Ox}$, PbO....... CO^2, KO.......	92,28	.
2°.	SO^3, BaO...... CO^2, KO.......	22,17	CO^2, BaO....... SO^3, KO........	60,00	63,00
	PhO^5, 2 BaO, HO. 2 CO^2. KO.....	46,82	2 CO^2, BaO..... PhO^5, 2 KO, HO.	27,77	.

Formules des sels en action.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Coeffic. calcul.
Ba O ...... KO	60,00	SO^3, Ba O .... CO^2, KO	22,17	23,32
Pb O ...... KO	93,28	CO^2, Pb O .... $\overline{Ox}$, KO	15,00	»
, Ag O. .... , 3 Na O ...	92,69	Ph O^5, 3 Ag O .... 3 CO^2, Na O	4,4	3,18
, Ca O ..... , 3 Na O ...	39,21	Ph O^5, 3 Ca O .... 3 CO^2, Na O	7,52	»
, Sr O ..... , 2 Na O, HO	45,00	Ph O^5, 2 Sr O, HO. 2 CO^2, Na O	24,61	22,00
, Ca O ..... , 2 Na O, HO	39,21	Ph O^5, 2 Ca O, HO 2 CO^2, Na O	25,36	»
Pb O ...... KO	6,00	SO^3, Pb O .... $\overline{Ox}$, KO	83,21	79,47
, Pb O ..... , 3 Na O ...	64,7	Ph O^5, 3 Pb O .... 3 CO^2, Na	7,37	»
, 2 Ba O, HO , KO	46,82	2 CO^2, Ba O ..... Ph O^5, 2 KO, HO.	27,77	26,27
Ba O ...... KO	60,00	SO^3, Ba O .... CO^2, KO	22,17	»
Ba O ...... Na O	18,73	CO^2, Ba O .... SO^3, Na O	71,82	74,9
Pb O ...... KO	93,28	CO^2, Pb O .. .... $\overline{Ox}$, KO	15,00	»
, 3 Pb O ... KO. ...	35,27	3 $\overline{Ox}$, Pb O ..... Ph O^5, 3 KO	53,00	54,71
Ba O ...... Na O. ...	76,00	Cr O^3, Ba O ..... CO^2, Na O	24,00	»

	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Coe cal
10°.	SO^3, Ba O. ...... CO^2, KO.	22,17	CO^2, Ba O. .... SO^3, KO.	60,00	62.
	$\overline{Ox}$, Pb O. ...... CO^2, KO.	93,28	CO^2, Pb O. ...... $\overline{Ox}$, KO.	15,00	
11°.	3 CO^2, Ag O. ... Ph O^5, 3 Na O. ..	92,69	Ph O^5, 3 Ag O.. . 3 CO^2, Na O.	4,4	5
	3 CO^2, Pb O. .... Ph O^5, 3 Na O. ..	64,70	Ph O^5, 3 Pb O. ... 3 CO^2, Na O.	7,37	
12°.	2 CO^2, Ba O. .... Ph O^5, 2 KO, HO.	27,77	Ph O^5, 2 Ba O, HO CO^2, KO.	46,82	49
	2 CO^2, Ca O. .... Ph O^5, 2 KO, HO.	41,00	Ph O^5, 2 Ca O, HO. 2 CO^2, KO	33,23	
13°.	$\overline{Ox}$, Ca O. ...... CO^2, Na O.	85,1	CO^2, Ca O. ..... $\overline{Ox}$, Na O.	18,00	1
	CO^2, Ba O. ..... Cr O^3, KO.	79,00	Cr O^3, Ba O. ..... CO^2, KO.	20,72	
14°.	$\overline{Ox}$, Ca O. ...... CO^2, Na O.	85,1	CO^2, Ca O. ...... $\overline{Ox}$, Na O.	18,00	1
	$\overline{Ox}$, Pb O. ..... CO^2, KO... ...	93,28	CO^2, Pb O. ..... $\overline{Ox}$, KO.	15,00	
15°.	$\overline{Ox}$, Ca O. ..... CO^2, Na O.	85,00	CO^2, Ca O. ...... $\overline{Ox}$, Na.	18,00	
	2 CO^2, Ca O. .... Ph O^5, 2 K, HO.	41,00	Ph O^5, 2 Ca O, HO 2 CO^2, KO.	33,23	
16°.	Ph O^5, 2 Ba O, HO 2 CO^2, KO.	46,82	2 CO^2, Ba O .... Ph O^5, 2 KO, HO.	27,77	
	Ph O^3, 2 Ba O, HO 2 CO^2, Na O.. ..	25,44	2 CO^2, Ba O .... Ph O^5, 2 Na O, HO	50,00	

	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Coeffic. calculés
°.	CO^2, BaO	60,00	SO^3, BaO	22,17	22,41
	SO^3, KO		CO^2, KO		
	CO^2, BaO	71,82	SO^3, BaO	18,73	»
	SO^3, NaO		CO^2, NaO		
°.	PhO^5, 2BaO, HO	46,82	2CO^2, BaO	27,77	28,41
	2CO^2, KO		PhO^5, 2KO, HO		
	SO^3, BaO	22,17	CO^2, BaO	60,00	»
	CO^2, KO		SO^3, KO		
°.	PhO^5, 2BaO, HO	25,44	2CO^2, BaO	50,00	52,87
	2CO^2, NaO		PhO^5, 2NaO, HO		
	SO^3, BaO	18,73	CO^2, BaO	71,82	»
	CO^2, NaO		SO^3, NaO		
10°.	PhO^5, 2BaO, HO	46,83	2CO^2, BaO	27,77	29,88
	2CO^2, KO		PhO^5, 2KO, HO		
	$\overline{Ox}$, PbO	93,28	CO^2, PbO	15,00	»
	CO^2, KO		$\overline{Ox}$, KO		
11°.	CO^2, BaO	79,00	CrO^3, BaO	20,72	23,20
	CrO^3, KO		CO^2, KO		
	CO^2, BaO	76,00	CrO^3, BaO	24,00	»
	CrO^3, NaO		CO^2, NaO		
12°.	CO^2, BaO	60,00	SO^3, BaO	22,17	25,00
	SO^3, KO		CO^2, KO		
	$\overline{Ox}$, CaO	85,00	CO^2, CaO	18,00	»
	CO^2, NaO		$\overline{Ox}$, NaO		
°.	CO^2, BaO	76,00	CrO^3, BaO	24,00	24,00
	CrO^3, NaO		CO^2, NaO		
	$\overline{Ox}$, CaO	79,44	CO^2, CaO	23,00	»
	CO^2, KO		$\overline{Ox}$, KO		
14°.	CO^2, BaO	79,00	CrO^3, BaO	20,72	23,12
	CrO^3, KO		CO^2, KO		
	$\overline{Ox}$, CaO	79,44	CO^2, CaO	23,00	»
	CO^2, KO		$\overline{Ox}$, KO		

	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposition.	Formules des sels en action.	Coefficients de décomposit.	Coeffic. calculés.
25°.	$\overline{Ox}$, Ca O	85,00	CO^2, Ca O	18,00	16,00
	CO^2, Na O		$\overline{Ox}$, Na O		
	2 CO^2, Ca O	41,00	Ph O^5, 2 Ca O, HO.	33,23	»
	Ph O^5, 2 KO, HO.		2 CO^2, KO		
26°.	$\overline{Ox}$, Ca O.......	79,44	CO^2, Ca O	23,00	23,53
	CO^2, KO		$\overline{Ox}$, KO		
	3 $\overline{Ox}$, Pb O	53,00	Ph O^5, 3 Pb O....	35,27	»
	Ph O^5, 3 KO......		3 $\overline{Ox}$, KO		

Quoi qu'il en soit de la réalité de cette loi, un fait reste toujours acquis : à savoir qu'à quelques très-rares exceptions près, *lorsque dans deux expériences comparatives tout est identique, à la base alcaline près, les résultats sont différents;* et puisque ce fait général ne peut être expliqué ni par une différence de cohésion, ni par une différence dans le degré d'insolubilité soit des sels primitifs, soit des sels dérivés, il ne restera plus qu'à invoquer l'affinité. Donc l'affinité n'est pas étrangère aux phénomènes que nous considérons.

Ce serait aller trop loin que de se servir de cette conclusion, à laquelle nous avons été conduit par voie d'élimination, pour expliquer autre chose que le fait général de la décomposition réciproque des sels solubles et insolubles. On s'égarerait sans doute si l'on voulait mesurer l'étendue relative des affinités par ces sortes de réactions qui, en définitive, ne sont que des cas particuliers de cette loi naturelle qui veut que *lorsque deux systèmes moléculaires agissent l'un sur l'autre, leurs éléments tendent toujours à constituer des nouveaux systèmes à équilibre plus stable.*

Ces faits ont-ils de l'analogie avec ceux qui se rapportent à l'action mutuelle des sels solubles ?

On sait que deux sels solubles n'ayant aucun principe

constitutif commun, et ne pouvant, par l'échange de leurs principes, donner naissance à un sel insoluble, se décomposent partiellement et engendrent deux nouveaux sels.

On sait aussi que lorsque l'on renverse l'expérience, les coefficients de décomposition sont des coefficients complémentaires, et que les affinités ne paraissent pas étrangères à ces phénomènes.

Mais nous venons de voir que dans presque tous les cas où l'action se passe entre un sel soluble et un sel insoluble ne renfermant aucun principe commun, il y a formation de deux nouveaux sels, dont un insoluble: de sorte que l'expérience commence avec deux sels et finit avec quatre. Les coefficients obtenus par les expériences renversées ne sont pas toujours des coefficients complémentaires, mais leur tendance à le devenir est manifeste, puisque leur valeur est réciproque de celle des coefficients obtenus par les expériences primitives.

Si les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins composés de mêmes principes, mais inversement distribués, ne se complètent pas généralement, c'est qu'un obstacle s'y oppose, peu importe que cet obstacle soit appelé *cohésion, insolubilité* ou *adhérence.*

Quant à l'affinité, elle n'est étrangère à ces actions pas plus qu'elle ne l'est à celles des sels solubles, puisque sans elle on ne saurait expliquer les différences des résultats obtenus séparément avec les sels sodiques et les sels potassiques, toutes choses égales d'ailleurs.

Dans l'ensemble des faits on rencontre, il est vrai, des anomalies, mais elles sont trop rares pour que l'on s'en préoccupe. Sans me limiter aux expériences consignées dans le tableau précédent, je puis affirmer que sur 40 couples salins il n'y en a que 2 dont la somme des coefficients soit supérieure à 100, tandis que pour 12 les coefficients se complètent, et pour 26 ils tendent à se compléter.

Il est à remarquer que les anomalies se rapportent à des

couples salins dont les valeurs des coefficients de décomposition sont très-différentes ; en effet, on a

$\overline{Ox}$, Pb O...... CO^2, KO.......	93,28	CO^2, Pb O,...... $\overline{Ox}$, KO........	15

Dans ces circonstances ne pourrait-on pas se demander si des influences accidentelles de masse ajoutées aux variations inhérentes à ces actions n'expliqueraient pas jusqu'à un certain point ces rares anomalies ?

Il est aussi à remarquer que tant que la valeur du coefficient de décomposition d'un couple salin ne dépasse pas 72, le coefficient du couple inverse n'est pas généralement complémentaire ; en effet, sur 26 couples, 2 seulement font exception à cette règle.

PhO^5, 2 Ba O, HO. 2 CO^2, KO.......	46,82	2 CO^2, Ba O...... PhO^5, 2 KO, HO..	27,77
CO^2, Ba O....... SO^3, KO.......	60,00	SO^3, Ba O .... CO^2, KO.........	22,17
3 CO^2, Ca O,..... PhO^5, 3 Na O...	39,21	PhO^5, 3 Ca O..... 3 CO^2, Na O.....	7,52
2 CO^2, Sr O...... PhO^5, 2 Na O, HO	45,00	PhO^5, 2 Sr O, HO. 2 CO^2, Na O.....	24,61
2 CO^2, Ca O...... PhO^5, 2 Na O, HO.	39,21	PhO^5, 2 Ca O, HO. 2 CO^2, Na O.....	25,36
(Exception.) SO^3, Pb O....... $\overline{Ox}$, KO.........	83,21	(Exception.) $\overline{Ox}$, Pb O........ SO^3, KO.........	6,00
3 CO^2, Pb O..... PhO^5, 3 Na O....	64,70	PhO^5, 3 Pb O..... 3 CO^2, Na O.....	7,37
CO^2, Ba O....... SO^3, Na O......	71,82	SO^3, Ba O........ CO^2, Na O......	18,7
3 $\overline{Ox}$, Pb O...... PhO^5, 2 KO, HO..	53,00	PhO^5, 3 Pb O..... 3 $\overline{Ox}$, KO........	35,2

$2CO^2, CaO$…… $PhO^5, 2KO, HO$.	41,00	$PhO^5, 2CaO, HO$. $2CO^2, KO$……	33,23
$PhO^5, 2BaO, HO$. $2CrO^2, NaO$……	25,44	CO^2, BaO…… $PhO^5, 2NaO, HO$.	50,00
CrO^3, BaO…… SO^3, KO……	41,80	SO^3, BaO…… CrO^3, KO……	8,00
$PhO^5, 2BaO, HO$. $2SO^3, KO$……	35,00	$2SO^3, BaO$…… $PhO^5, 2KO, HO$..	5,86

Lorsque, au contraire, le coefficient de décomposition dépasse 75, celui du couple inverse est approximativement complémentaire. Ainsi

CO^2, BaO…… CrO^3, NaO……	76,00	CrO^3, BaO…… CO^2, NaO……	24,00
CO^2, BaO…… CrO^3, KO……	79,00	CrO^3, BaO…… CO^2, KO……	20,72
$\overline{Ox}, CaO$…… CO^2, KO……	79,44	CO^2, CaO…… $\overline{Ox}, KO$……	23,00
$\overline{Ox}, CaO$…… CO^2, NaO……	85,44	CO^2, CaO…… $\overline{Ox}, NaO$……	18,00
AzO^5, AgO…… CO^2, PbO……	90,29	CO^2, AgO…… AzO^5, PbO……	10,20
$3CO^2, AgO$…… $PhO^5, 3NaO$……	92,69	$PhO^5, 3AgO$…… $3CO^2, NaO$……	4,4

On peut conclure de l'ensemble de ces faits :

1°. Que l'action réciproque des sels solubles et insolubles ne diffère pas essentiellement de celle des sels solubles ;

2°. Que si, dans la majorité des cas, les coefficients de décomposition fournis par deux couples salins, renfermant les mêmes principes, mais inversement distribués, ne sont pas complémentaires entre eux, on doit l'attribuer à l'obstacle qu'oppose cette condition que les chimistes appellent tantôt *cohésion*, tantôt *insolubilité*, tantôt *adhérence*;

3°. Que la cause principale qui arrête la décomposition d'un couple salin est l'action mutuelle de nouveaux sels qu'engendre la première décomposition ;

4°. Que la progression de la décomposition d'un couple salin, non-seulement n'est pas proportionnelle à la durée de l'ébullition, mais elle est représentée par une courbe dont les sinuosités sont d'autant plus grandes, que le coefficient de décomposition est moins élevé ;

5°. Que le plus souvent la décomposition de deux couples salins donne lieu à des rapports qui sont réciproques l'un de l'autre, lorsqu'il y a inversion dans les éléments de ces couples ;

6°. Que les résultats de l'action réciproque des sels solubles et insolubles ne dépendent essentiellement ni du degré relatif de cohésion, ni du degré rélatif d'insolubilité des sels qui se décomposent et des nouveaux sels qui en résultent ;

7°. Que le fait général de la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles n'est enfin qu'un cas particulier de la loi naturelle qui veut que *lorsque deux systèmes moléculaires agissent l'un sur l'autre, leurs éléments tendent toujours à constituer de nouveaux systèmes à équilibre plus stable*.

NOTE SUR L'ACIDE CAPROÏQUE ;

PAR M. AD. WURTZ.

On sait que l'acide caproïque $C^{12}H^{12}O^{4}$, découvert par M. Chevreul dans le beurre et qu'on a retiré plus tard du beurre de coco, a été obtenu artificiellement par MM. Frankland et Kolbe. Ces chimistes le préparent en faisant bouillir le cyanure d'amyle avec la potasse caustique. J'ai observé que l'acide caproïque préparé à l'aide de cette méthode possède le pouvoir rotatoire, propriété que ne partage pas l'acide qu'on peut extraire du beurre de coco. Voici les expériences que j'ai faites à ce sujet : J'ai préparé du cyanure

d'amyle par double décomposition avec de l'iodure d'amyle et du cyanure de potassium, selon la méthode que M. Williamson a appliquée à la préparation du cyanure d'éthyle.

Le cyanure de potassium du commerce n'étant jamais pur, je me suis servi du produit de la calcination du ferrocyanure en vase clos ; la masse noire qui renferme du cyanure de potassium pur est finement pulvérisée et introduite dans un ballon avec quatre à cinq fois son poids d'alcool. On porte à l'ébullition dans un appareil qui permette aux vapeurs condensées de refluer continuellement dans le ballon, puis on ajoute de l'iodure d'amyle, en quantité insuffisante pour décomposer tout le cyanure de potassium. On continue à faire bouillir jusqu'à ce qu'une portion du liquide alcoolique, étant précipitée par l'eau, donne un liquide éthéré qui surnage et qui ne renferme plus d'iode. Il est facile de vérifier ce dernier point en brûlant une goutte de ce liquide sur le bord d'un tube bouché que l'on renverse sur la flamme d'une lampe à gaz. La plus légère trace d'iode se fait reconnaître à une coloration brune de la partie qui se volatilise et qui se condense en stries sur les parois du tube. Dès que la décomposition est complète, on laisse refroidir, et, après avoir séparé le liquide des cristaux d'iodure de potassium qui se sont formés, on le précipite par l'eau. La couche éthérée qui se forme est lavée à l'eau, déshydratée par le chlorure de calcium, et purifiée par distillation.

La plus grande partie passe vers 155 degrés. C'est du cyanure d'amyle pur, comme le montre l'analyse suivante :

$0^{gr},306$ de matière ont donné 0,308 d'eau et 0,832 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone....	74,18	C^{12}....	74,22
Hydrogène..	11,07	H^{11}...	11,34
Azote......	»	Az...	14,44
			100,00

Le cyanure d'amyle exerce le pouvoir rotatoire vers la droite, comme tous les dérivés de l'alcool amylique. L'échantillon que j'ai analysé a fait éprouver au rayon rouge une déviation de 3°,17 ↗ pour une longueur de 200 millimètres.

L'acide caproïque obtenu par l'ébullition de ce cyanure d'amyle avec la potasse caustique possède l'odeur désagréable de celui qui est extrait du beurre de coco. Il bout exactement à 198 degrés, comme MM. Brazier et Gossleth l'ont indiqué. En voici l'analyse :

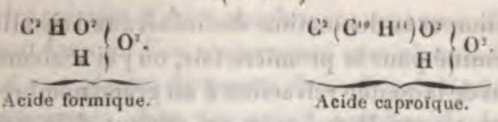
0,3865 de matière ont donné 0,358 d'eau et 0,885 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.....	62,4	C^{12}....	62,0
Hydrogène..	10,2	H^{12}...	10,3
Oxygène....	»	O^{4}....	27,7
			100,0

Cet acide caproïque a fait éprouver au rayon rouge une déviation de 2°,43 ↗ pour une longueur de 200 millimètres. On peut tirer de ce fait une conséquence intéressante, il me semble, au point de vue de la constitution de l'acide caproïque, et en général des acides $C^n H^n O^4$. On sait que les dérivés de l'alcool amylique exercent le pouvoir rotatoire, à condition que la molécule amyle $C^{10} H^{11}$ y soit conservée intacte; dans l'acide valérique, par exemple, où elle se modifie par substitution, le pouvoir rotatoire a disparu. On peut en conclure que l'acide caproïque, doué du pouvoir rotatoire, renferme la molécule amyle. Cet acide peut être envisagé, en effet, comme de l'acide formique dont l'hydrogène métaleptique (celui du radical) a été remplacé par de l'amyle. Les formules suivantes font voir cette relation (1) :

(1) On sait que M. Kolbe a envisagé les acides $C^n H^n O^4$ comme des acides



J'ai électrolysé une quantité notable de cet acide caproïque actif, et j'en ai retiré de l'amyle qui était doué d'un pouvoir rotatoire considérable. Cet amyle a fait éprouver au rayon rouge une déviation de 6°,39 ↗ pour une longueur de 200 millimètres.

On peut se demander si l'acide caproïque inactif du beurre de coco est un isomère de l'acide caproïque actif. Le premier donnera sans doute de l'amyle inactif par l'électrolyse ; du moins j'ai pu m'assurer que l'acide caprylique inactif qui existe en bien plus grande proportion dans le beurre de coco que l'acide caproïque, donne, par l'électrolyse, de l'œnanthyle inactif. Si l'on veut regarder l'amyle inactif comme un isomère de l'amyle actif, on peut admettre que les deux acides qui renferment ces deux groupes différents au point de vue optique, constituent en réalité deux combinaisons isomériques, quoique leur constitution doive être exprimée par la même formule :

$$\left.\begin{matrix} C^2(C^{10}H^{11})O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

NOTE

Sur la découverte de la polarisation circulaire dans les cristaux de cinabre ; et sur l'existence simultanée du pouvoir rotatoire dans les cristaux et dans les dissolutions de sulfate de strychnine ;

Par M. DESCLOIZEAUX.

A l'occasion d'un travail que j'ai entrepris récemment sur l'emploi des propriétés optiques biréfringentes dans la

oxaliques conjugués aux groupes alcooliques. Je pense qu'il serait plus rationnel de les faire dériver de l'acide formique, ainsi que je l'ai fait remarquer il y a longtemps (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXX, page 502 ; 1850.

classification et la distinction des minéraux cristallisés (1), j'ai déterminé pour la première fois, ou j'ai seulement vérifié, le sens de la double réfraction d'un grand nombre de cristaux transparents. Parmi ceux qui avaient déjà été examinés par M. Brewster, se trouvait le cinabre, que ce savant regardait comme possédant un axe négatif. Aussi n'ai-je pas été médiocrement surpris lorsqu'en soumettant au microscope d'Amici des plaques minces de cinabre perpendiculaires à l'axe principal du rhomboèdre, suivant lequel cristallise ce minéral, je me suis trouvé d'abord dans l'impossibilité de vérifier l'assertion de M. Brewster. En effet, les anneaux visibles dans ces plaques ont tous les caractères de ceux que l'on observe dans un quartz moyennement épais ; la croix noire habituelle aux cristaux à un axe traversés par un rayon polarisé de lumière convergente, ne pénètre pas dans la plage centrale, et cette plage se contracte avec les anneaux qui l'entourent ou elle se dilate, suivant que l'on fait tourner l'analyseur de gauche à droite ou de droite à gauche.

Si l'on interpose une lame de mica de $\frac{1}{4}$ d'onde, on obtient des spirales tout à fait comparables à celles d'une plaque de quartz placée dans les mêmes conditions, et leur enroulement est en rapport avec le sens dans lequel les anneaux se contractent ou se dilatent.

La plupart des cristaux de cinabre d'Almaden sur lesquels j'ai opéré, offraient des caractères optiques semblables à ceux des cristaux de quartz *lévogyre*; j'ai trouvé plus rarement, à l'état isolé, des lames de cinabre correspondantes au quartz *dextrogyre*. Mais dans des mâcles composées de deux petits rhomboèdres basés qui se pénètrent complétement, en tournant autour d'un axe vertical commun, et qui sont assez fréquentes sur les échantillons d'Idria,

(1) Voyez *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, séance du 16 février 1857, et *Annales des Mines*, tome XI, page 261.

on voit les spirales d'Airy absolument comme celles qui se produisent lorsque l'on a superposé une plaque de quartz *gauche* à une plaque de quartz *droit* d'égale épaisseur, ou réciproquement; dans un grand nombre de lames soit d'Idria, soit d'Almaden, on trouve une plage *lévogyre* et une plage *dextrogyre*, séparées par un espace à peu près neutre, qui donne soit des spirales un peu confuses, soit la croix noire si commune dans les améthystes.

Enfin, pour compléter la ressemblance avec le quartz, on rencontre aussi des lames composées de deux parties de même rotation, ou de rotation contraire, dont les axes sont sensiblement inclinés l'un sur l'autre. On peut donc dire, comme je l'ai fait pour le quartz (1), qu'il est excessivement rare qu'un cristal de cinabre soit homogène dans toute son étendue.

Il est assez difficile, à cause de l'énorme pouvoir absorbant du cinabre et de la petitesse des lames que l'on peut s'en procurer, de mesurer exactement la déviation que ce minéral imprime au plan de polarisation; aussi les nombres suivants ne doivent-ils être regardés que comme une approximation : une lame très-pure de $0^{mm},2$ d'épaisseur offre une rotation de 52 à 56 degrés. Or, d'après les observations de M. Biot, la déviation produite sur les rayons rouges par 1 millimètre de quartz étant de 18 degrés, on en conclut que 1 millimètre de cinabre correspond à peu près à 15 ou 16 millimètres de quartz.

La croix noire qui se manifeste dans les lames maclées permet, à l'aide des dislocations qu'une lame de mica de $\frac{1}{4}$ d'onde imprime à ses branches, de reconnaître que la double réfraction du cinabre est positive, et non négative comme M. Brewster l'avait annoncé autrefois; cette détermination est du reste pleinement confirmée par la valeur relative des indices *ordinaire* et *extraordinaire*; car

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLV, page 274.

ces indices que j'ai mesurés sur deux petits prism
transparents taillés parallèlement à l'axe sous des an
15° 5′ pour l'un et de 18° 50′ pour l'autre, sont : ω=
ε = 3,201 ; ce sont les plus considérables que l'on co
jusqu'à présent.

La polarisation circulaire une fois constatée dan
nabre, il était intéressant de rechercher si ce minér
comme le quartz, appartient au système rhomboé
présentait aussi quelque face plagièdre. Pour résoud
question, je me suis adressé à M. Schabus, qui a e
les mains les éléments d'une monographie très-c
des formes cristallines du cinabre, publiée en 1851
*Comptes rendus des séances de l'Académie des S
de Vienne.* La réponse de ce savant observateur a
parmi les nombreuses faces nouvelles décrites dans
moire, aucune ne lui a offert l'apparence d'une
drie.

La chimie ne possédant pas encore de réactif p
dissoudre convenablement le cinabre, il est impos
s'assurer si, comme le quartz et le chlorate de so
minéral n'offre la polarisation circulaire que lorsq
cristallisé, pour la perdre lorsqu'il est fondu ou
D'un autre côté, la plupart des substances dont les
tions exercent une action sur la direction du plan d
risation, appartiennent à des types cristallins qui o
axes de double réfraction, et l'on sait que dans les
de cette espèce, l'énergie de la double réfraction mas
tièrement les effets dus à cette action ; on ne con

ssède par conséquent qu'un seul axe optique dans la di-
ection duquel la double réfraction se trouve annulée. Ce
el est le *sulfate de strychnine*.

Le sulfate de strychnine le plus habituellement connu st un sel à 12 atomes d'eau, qui se présente sous forme l'aiguilles soyeuses ou de prismes rhomboïdaux droits de 16° 22′; ce sont ces cristaux que l'on obtient lorsque la cristallisation a lieu à une température de 40 degrés environ. Mais si l'opération se fait entre 10 et 20 degrés, il se produit presque exclusivement un sel contenant 13 atomes d'eau, d'après la détermination de M. Berthelot, et cristallisant dans le système du prisme droit à base carrée; les cristaux offrent deux ou trois octaèdres différents, dont le plus ordinaire et de beaucoup le plus prédominant a des incidences de 92° 30′ sur les arêtes culminantes et de 155° 54′ sur les arêtes latérales : ces octaèdres ont presque toujours une base très-developpée suivant laquelle ils sont très-aplatis, et suivant laquelle se fait un clivage très-facile.

Lorsque l'on soumet ces octaèdres basés à la lumière polarisée convergente, on y voit des anneaux nets et serrés traversés par une croix, dont le centre, au lieu d'être parfaitement noir, offre une teinte bleuâtre d'autant moins foncée que l'épaisseur du cristal est plus grande; si l'on augmente cette épaisseur en superposant plusieurs cristaux les uns aux autres, on parvient à faire évanouir plus ou moins complétement la portion de la croix qui traverse la plage centrale, et l'on reproduit ainsi le phénomène habituel aux plaques de quartz et de cinabre. En interposant une lame de mica de $\frac{1}{4}$ d'onde, on reconnaît par la dislocation des branches de la croix noire, que le sulfate de strychnine est un cristal *négatif* ou *répulsif*. Si maintenant au faisceau de rayons convergents on substitue des rayons parallèles, on voit immédiatement se développer un bleu de diverses nuances qui passe au rouge ou à la couleur

bois, quand on fait tourner l'analyseur de droite à gauche d'une quantité variable avec l'épaisseur, et qui disparaît complétement quand on continue cette rotation.

Je n'ai pas encore pu me procurer de cristaux parfaitement transparents et homogènes, dont la dimension permette de mesurer leur épaisseur avec toute la précision dont cette opération est susceptible lorsqu'elle se fait sur des plaques de quartz; cependant d'après la moyenne d'un grand nombre d'observations, on peut admettre que 1 millimètre de sulfate de strychnine dévie le plan de polarisation des rayons rouges de 9 à 10 degrés, et que par conséquent 1 millimètre de quartz correspond à peu près à $1^{mm},8$ ou 2 millimètres de sulfate. Tous les cristaux que j'ai examinés jusqu'ici sont *lévogyres*, comme leur dissolution. M. Bouchardat a déjà fait remarquer dans un *Mémoire sur les propriétés optiques des alcalis végétaux* (1), que le sulfate de strychnine est assez peu soluble dans l'eau froide. M. Biot, qui a bien voulu mesurer le pouvoir rotatoire moléculaire d'une solution saturée de cristaux octaédriques, a trouvé $-28°5$ ↖ environ pour la valeur de $[\alpha]_r$.

J'ai déterminé la densité de ces cristaux, dans de l'essence de térébenthine rectifiée : cette densité rapportée à celle de l'eau à 16 degrés, est égale à 1,398; on conclut de ces nombres que le pouvoir rotatoire du sulfate de strychnine dissous dans l'eau n'est guère que $\frac{1}{24}$ ou $\frac{1}{25}$ de celui du même sel cristallisé.

J'espère rencontrer bientôt d'autres corps possédant à la fois la polarisation circulaire à l'état solide et à l'état de dissolution; il sera bien intéressant de voir si la différence d'énergie que je viens de signaler dans le sulfate de strychnine persistera dans ces corps.

J'ai examiné avec la plus grande attention les nombreux cristaux octaédriques que j'ai obtenus à différentes reprises,

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IX, page 213.

t il m'a été impossible d'y découvrir la moindre apparence le facettes hémiédriques.

On sait du reste que les cristaux de quartz d'un assez grand nombre de localités ne portent jamais de face plagièdre, quoique, comme tous les autres, ils offrent le phénomène de la polarisation rotatoire : si ces cristaux étaient toujours restés les seuls connus, le quartz se fût trouvé exactement dans le même cas que le cinabre et le sulfate de strychnine examinés jusqu'à présent; il est donc impossible de dire si de nouvelles observations ne feront pas découvrir dans les cristaux de ces deux derniers corps une relation analogue à celle qui a été signalée par Herschell dans le quartz.

ÉTUDES SUR LA COMPOSITION DES EAUX

PAR M. PELIGOT.

Lu à l'Académie des Sciences le 9 février 1857.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Les eaux des fleuves et des rivières renferment en dissolution des matières salines qu'elles empruntent au sol, des produits gazeux qu'elles empruntent à l'air atmosphérique. Mais l'air n'est pas la seule cause de la présence de ces gaz. Dans un travail que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie, il y a environ deux ans (1), j'ai montré que si l'azote et l'oxygène, que toutes les eaux courantes tiennent en dissolution, se trouvent constamment dans les rapports exigés par la loi de Dalton et Henri sur la solubilité des mélanges gazeux, rapports qui établissent de la manière la plus claire leur origine atmosphérique, il n'en est pas de même à l'égard de l'acide carbonique qui existe habituellement en proportion considérable dans l'air que l'on extrait de ces eaux en les soumettant à l'ébullition.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLIV.

J'ai appelé l'attention sur la présence de cet acide carbonique qui, à défaut de dosages directs, que l'on a généralement négligés de faire exactement, se révèle déjà par la présence des carbonates de chaux et de magnésie, qui forment la plus grande partie des résidus laissés par l'évaporation de ces eaux. Au moyen d'une légère modification que j'ai apportée à l'appareil que l'on emploie pour extraire l'air de l'eau, j'ai constaté par des analyses nombreuses, faites pendant plusieurs mois, que l'acide carbonique entre pour moitié environ dans le volume des gaz qui sont dissous dans l'eau de Seine. J'ai supposé qu'il devait en être de même pour l'eau des fleuves et des rivières, ajoutant que, quoique ces proportions soient beaucoup plus fortes que celles qui ont été indiquées par la plupart des chimistes qui se sont occupés de l'analyse des eaux, ce qui tient à la disposition vicieuse de l'appareil qu'ils ont employé, elles diffèrent peu de celles qui ont été données par MM. Thenard et Colin pour l'eau de Seine, par M. H. Deville pour la même eau et pour celle de plusieurs autres fleuves, et par M. Dupasquier pour l'eau du Rhône. Mais les résultats obtenus par ces chimistes n'avaient pas suffisamment attiré l'attention, et personne n'avait recherché l'origine de cet acide carbonique.

Cette origine, j'ai cru pouvoir l'attribuer à l'action dissolvante que l'eau pluviale exerce sur l'air confiné dans la terre végétale. Celle-ci, renfermant des matières organiques qui, par leur combustion lente, produisent de l'acide carbonique, se trouve enveloppée d'une atmosphère qui, d'après les expériences de MM. Boussingault et Lewy, contient jusqu'à 250 fois plus d'acide carbonique que l'air extérieur. Ainsi l'eau pluviale qui tombe sur un sol plus ou moins fertile s'y charge d'acide carbonique. Celui-ci à son tour exerce son action dissolvante sur les carbonates terreux que cette eau, devenue eau courante, rencontre dans les terrains qu'elle traverse.

Mais l'eau pluviale elle-même ne renfermerait-elle pas

déjà l'acide carbonique que l'on trouve dans les eaux dont elle est l'origine? Pour répondre à cette question, j'ai dû déterminer la quantité d'acide carbonique qui se trouve dans l'eau de la pluie.

Le résultat de cette analyse est tel qu'on pouvait le prévoir. L'eau de la pluie, reçue directement au mois de mai de l'année dernière dans de grands vases de verre placés dans un jardin, a été soumise à l'ébullition dans l'appareil modifié que j'ai fait connaître dans mon précédent Mémoire; elle donne par litre 23 centimètres cubes de gaz: 100 volumes de ce gaz ne contiennent que 2,4 d'acide carbonique; le reste est un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions habituelles, soit 32 d'oxygène et 68 d'azote pour 100 du mélange gazeux.

Cette faible proportion d'acide carbonique est précisément celle qui doit exister dans l'eau pluviale conformément à la loi de Dalton et Henri, en raison du coefficient de solubilité et des 4 dix-millièmes de ce gaz que contient l'air atmosphérique.

En effet, M. Bunsen, qui s'est occupé récemment de la vérification de cette loi, a trouvé par le calcul que 100 parties de l'air de l'eau pluviale, prise à la température de 10 degrés, doivent contenir 2,46 d'acide carbonique.

Ainsi ce gaz se trouve en proportion bien plus considérable dans les eaux ordinaires que dans l'eau pluviale.

Il était intéressant de rapprocher ce résultat de ceux que peut donner l'étude d'une eau d'une nature toute différente. Cette considération m'a conduit à soumettre à un examen attentif l'eau du puits foré de l'abattoir de Grenelle.

Tout le monde se rappelle les circonstances qui ont précédé et suivi cette longue et coûteuse entreprise de forage. On sait qu'au mois de février 1841, après sept années d'efforts continus, la sonde de M. Mulot, arrivée à la profondeur de 548 mètres, dans les sables verts, sous les argiles du gault, fit jaillir une masse d'eau qui n'est pas moindre

de 800 à 1000 mètres cubes par vingt-quatre heures. La haute influence de M. Arago et le vif intérêt que l'Académie des Sciences prenait au succès de cette entreprise n'ont pas été sans effet sur la continuation des travaux qui ont amené cet important résultat.

La composition de cette eau, qui arrive, comme on sait, avec une température de 28 degrés, a été déterminée dès 1841 par M. Payen, et en 1848 par MM. Boutron et Henri. Ces analyses ont clairement établi que l'eau de ce puits artésien est de bonne qualité, qu'elle est même plus pure, moins chargée de matières salines qu'aucune des eaux qui alimentent la ville de Paris.

Sauf l'accord qu'elles présentent pour le poids laissé par l'évaporation d'une même quantité d'eau, ces analyses, comparées entre elles, offrent des résultats si différents, qu'elles conduisent à cette conséquence, que la composition de l'eau du puits de Grenelle n'était peut-être pas la même au moment où elles ont été faites (1). On sait que ce puits

(1) En calculant, à l'aide des nombres donnés par M. Payen et par MM. Boutron et Henri, la quantité de chacun des éléments qui entrent dans 100 parties de résidu obtenu par l'évaporation de l'eau, on arrive aux résultats suivants :

	Analyse de M. Payen.	Analyse de MM. Boutron et Henri.
Carbonate de chaux	50,0	14,9
Carbonate de magnésie	10,4	4,4
Carbonate de potasse	16,5	5,6
Sulfate de potasse	8,8	23,7 (avec sulfate de soude)
Sulfate de soude	"	
Chlorure de potassium	8,0	42,3 (avec chlorure de sodium)
Chlorure de sodium	"	
Silice	4,3	7,4
Substance jaune particulière	traces.	"
Matière organique azotée	1,7	traces.
Alumine et oxyde de fer	"	1,4
	99,7	99,7

Pour rendre ces résultats comparables, j'ai dû calculer à l'état neutre les carbonates de chaux, de magnésie et de potasse. Dans l'analyse de M. Payen,

a éprouvé à diverses époques des intermittences, des perturbations plus ou moins prolongées. Aussi, en dehors de l'intérêt qui s'attache à cette étude, au point de vue de mes propres observations, il n'était pas hors de propos de rechercher si l'eau de ce puits qui fonctionne depuis quinze ans, offre la même composition qu'en 1841 ou en 1848; j'ajouterai que le nouveau forage entrepris à Passy par la ville de Paris donne en ce moment un intérêt particulier à l'étude des eaux provenant de profondeurs considérables.

Je m'occuperai d'abord de l'examen des gaz que l'eau du puits de Grenelle tient en dissolution.

On sait que cette eau, qui s'élève actuellement à 38 mètres environ au-dessus du sol de l'abattoir, se déverse à cette hauteur dans un bassin en cuivre, y arrivant à la fois par le tube central qui a 22 centimètres de diamètre, et par l'espace compris entre ce tube et les parois du trou de sonde. La nappe d'eau que reçoit ce bassin, qui est à 44 mètres environ au-dessus de l'étiage de la Seine, s'écoule par un large tuyau vertical pour se rendre dans les réservoirs supérieurs de la place de l'Estrapade, réservoirs dont elle complète l'alimentation.

J'avais d'abord recueilli l'eau que je me proposais d'analyser au robinet de service de l'abattoir, c'est-à-dire presque au niveau du sol. Ce robinet est branché sur le tube dans lequel descend l'eau qui vient du réservoir supérieur. Cette eau, reçue dans un vase de verre, offre d'abord une apparence laiteuse, qui disparaît rapidement par suite du dégagement des petites bulles de gaz qui lui donnent cet aspect. En adaptant à ce robinet un tube à recueillir les gaz, on obtient en effet en peu de temps une quantité d'air

---

ce dernier sel est considéré comme étant à l'état de bicarbonate, et dans celle de MM. Boutron et Henri ces trois carbonates, se trouvant dans l'eau à l'état de bi-sels, sont calculés sous cette forme. En déduisant cet excès d'acide carbonique, on trouve que, d'après M. Payen, 1 litre d'eau évaporée laisse $0^{gr},1359$, et $0^{gr},1347$ d'après MM. Boutron et Henri.

suffisante pour en faire l'analyse. C'est un mélange d'azote et d'oxygène, renfermant 5 à 6 pour 100 d'oxygène de moins que l'air atmosphérique.

Ayant remarqué que cet air se dissout assez rapidement dans l'eau, de telle sorte que pour le recueillir on est obligé de faire arriver le tube qui l'amène au sommet du flacon, rempli d'eau lui-même, qui est disposé pour le recevoir, je soupçonnai que ce gaz devait être étranger à l'eau au moment où elle arrive dans le réservoir supérieur; pour m'en assurer, je montai sur la plate-forme à laquelle on arrive par une sorte d'échelle de 38 à 48 mètres de hauteur.

Je vis alors qu'en effet le gaz que j'avais recueilli et analysé n'était autre chose que de l'air atmosphérique qui s'engouffre dans le tuyau de descente, l'eau qui s'y précipite produisant une aspiration d'air semblable à celle que l'on obtient dans les trompes des forges catalanes. La perte d'oxygène que cet air subit dans le trajet s'explique suffisamment par la nature même de l'eau qui l'entraîne et qui le dissout partiellement.

Il fallait donc puiser l'eau à sa source même, c'est-à-dire introduire des flacons vides dans le tube central qui l'amène au jour.

Soumise à l'ébullition, cette eau a donné par litre 23 centimètres cubes de gaz renfermant 22 pour 100 d'acide carbonique. Après l'absorption de celui-ci par la potasse, le mélange gazeux contenait :

Azote	82,6
Oxygène.....	7,4
	100,0

Cette proportion d'oxygène, si différente de celle qui existe dans les eaux ordinaires, me fit penser que ce gaz devait encore s'y trouver accidentellement, et qu'il provenait probablement de l'air contenu dans les flacons que

l'on avait plongés dans l'eau. En conséquence, on alla prendre dans le tube central une nouvelle provision d'eau, en employant pour la recueillir des flacons déjà pleins d'acide carbonique. Je pris en outre la précaution de transvaser cette eau à l'aide d'un siphon plongeant au fond du matras destiné à la faire bouillir, celui-ci étant lui-même rempli de gaz carbonique. N'ayant pas à tenir compte cette fois de la proportion de ce dernier gaz, l'eau en ayant absorbé une quantité considérable dans ces diverses opérations, j'employai l'appareil ordinaire de l'air de l'eau, et je reçus le gaz dans une éprouvette graduée contenant déjà une dissolution de potasse. Ce gaz, dont le volume est égal à 14 centimètres cubes à 10 degrés pour 1 litre d'eau, est de l'*azote pur*. L'acide pyrogallique, le phosphore, n'y décèlent point la moindre trace d'oxygène.

Ce curieux résultat établit une différence bien marquée entre l'eau du puits de Grenelle et les eaux douces ordinaires, qui toutes, ayant eu le contact de l'air, renferment en dissolution une quantité considérable d'oxygène. Sous le rapport de la nature des gaz qu'elle contient, cette eau ressemble plus à une eau minérale qu'à une eau douce.

L'examen des substances salines laissées par l'évaporation de l'eau de Grenelle, *abstraction faite du poids minime de ces substances*, montre que ce rapprochement n'est pas aussi forcé qu'il paraît être au premier abord. On serait plutôt embarrassé pour la place qu'il faudrait assigner à cette eau parmi les différentes espèces d'eaux minérales ; car au moment où elle arrive au jour, elle est à la fois siliceuse, ferrugineuse, alcaline et sulfureuse. On sait qu'en outre elle est à la température de 28 degrés.

D'après mon analyse, le résidu salin qu'elle laisse par l'évaporation à siccité présente la composition suivante :

Carbonate de chaux	40,8
Carbonate de magnésie........	11,5
Carbonate de potasse.........	14,4
Carbonate de protoxyde de fer.	2,2
Sulfate de soude............	11,3
Hyposulfite de soude	6,4
Chlorure de sodium..........	6,4
Silice.....................	7,0
	100,0

Un litre d'eau m'a donné $0^{gr},142$ de résidu desséché.

Ces nombres ont été fournis par le dosage direct et plusieurs fois répété de chacun des éléments que contient ce résidu, la soude exceptée. L'acide carbonique a été déterminé par la perte que donne le mélange salin dans un petit appareil pesé dans lequel on le met en contact avec l'acide chlorhydrique. On a dosé la potasse à l'état de chlorure de platine et de potassium, ce sel étant isolé des matières salines qui l'accompagnent au moyen de la dissolution saturée du même chlorure double. J'ai fait connaître, dans un précédent Mémoire, cette méthode dont j'ai constaté l'exactitude par de nouvelles épreuves synthétiques.

Les résultats qui précèdent s'accordent assez, en ce qui concerne les sels principaux, avec ceux qui ont été publiés, il y a seize ans, par M. Payen, pour qu'on puisse considérer cette eau comme ayant aujourd'hui sensiblement la composition qu'elle avait en 1841. Comme M. Payen et comme MM. Boutron et Henri, j'ai constaté que le résidu laissé par cette eau offre une réaction alcaline très-prononcée, qu'il doit au carbonate de potasse. L'eau elle-même, réduite aux deux tiers de son volume, bleuit le papier rouge de tournesol. Dans son état naturel, elle verdit le sirop de violettes; mais l'eau de la Seine présente le même caractère, à cause du carbonate de chaux qu'elle tient en dissolution.

M. Payen a, le premier, appelé l'attention sur la présence de la silice dans cette eau; il l'a fait avec d'autant plus

de raison, que la proportion de ce corps est plus considérable aujourd'hui que celle qu'il a indiquée. D'après des dosages répétés un grand nombre de fois, j'ai retiré invariablement 7 parties de silice de 100 de résidu.

Quoiqu'il soit assez difficile de démontrer l'existence du fer dans l'eau qui a séjourné pendant quelques instants au contact de l'air, la nature ferrugineuse de cette eau ne peut pas être mise en doute; elle donne lieu, en effet, à une petite industrie créée par le gardien du puits qui, ayant un jour oublié dans le réservoir supérieur un verre qu'il retrouva le lendemain recouvert d'un dépôt ocreux, eut l'idée de colorer en jaune, par ce procédé, des vases en cristal ordinaire, qu'il vend aux nombreux visiteurs du puits. Ces vases, qui ne séjournent dans l'eau que quelques heures, prennent une teinte irisée assez belle qu'ils doivent à un dépôt ferrugineux très-mince et très-adhérent. Un contact prolongé pendant huit à dix jours donne au dépôt ferrugineux une épaisseur suffisante pour ôter au verre toute sa transparence.

J'ajouterai que le bassin qui reçoit l'eau sur la plate-forme se trouve tapissé d'une assez grande quantité d'oxyde de fer hydraté, sous forme gélatineuse, mélangé de silice, de conferves et de matières sableuses que l'eau entraîne quelquefois. J'ai constaté dans ce dépôt la présence du manganèse. J'y ai cherché l'arsenic, mais j'en avais à ma disposition une trop petite quantité pour arriver à un résultat net. Je puis dire seulement que si ce dépôt renferme de l'arsenic, ce dernier corps ne s'y trouve qu'en quantité extrêmement minime.

Enfin l'eau qu'on reçoit directement du trou de sonde dans des flacons qui contiennent de l'air, fournit bientôt contre leurs parois un léger dépôt jaunâtre. Une bien petite quantité d'air suffit pour produire cet effet, qui est dû, sans aucun doute, à la transformation du carbonate de protoxyde de fer en peroxyde de ce métal.

J'ai dit que l'eau du puits de Grenelle était sulfureuse. En ouvrant le robinet qui donne issue à l'eau, l'odeur de l'acide sulfhydrique se reconnaît facilement : à la vérité, la quantité de sulfure qu'elle renferme est trop minime pour qu'il soit possible de l'apprécier exactement; mais j'ai pu constater la présence de l'hyposulfite de soude, qui est, comme on sait, le produit de l'oxydation par l'air du sulfure alcalin que renferment les eaux sulfureuses dites *naturelles*.

Voici l'expérience bien simple qui me fait admettre l'existence de l'hyposulfite de soude. J'ai déterminé à plusieurs reprises, à l'aide de l'azotate de baryte, la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'eau, celle-ci étant prise dans son état naturel ou réduite à la moitié de son volume. Un litre d'eau donne 25 à 27 milligrammes de sulfate de baryte.

D'un autre côté, en cherchant la quantité d'acide sulfurique contenu dans le résidu calciné et traité par l'acide chlorhydrique (pour séparer la silice), j'obtins par litre d'eau 45 milligrammes de sulfate de baryte. Un autre dosage dans lequel l'évaporation était faite en présence de l'acide azotique, de manière à transformer tout le soufre en acide sulfurique, a donné 55 milligrammes de ce sel. Ainsi le résidu de cette évaporation, convenablement traité, renferme une quantité d'acide sulfurique qui est à peu près double de celle qui préexiste dans l'eau. Il me paraît très-probable que le soufre de cet excès d'acide sulfurique se trouve dans l'eau à l'état d'hyposulfite alcalin, comme cela arrive pour toutes les eaux sulfureuses dites *dégénérées*.

En résumé, on peut conclure de l'ensemble de ces expériences que si l'eau du puits foré de Grenelle reste, au point de vue de son emploi daans les ménages et dans les usines, une eau de bonne qualité, à cause de la minime proportion des matières salines qu'elle renferme, elle présente néanmoins, au point de vue géologique, en raison de la nature même de

ces matières et de celle des gaz qu'elle a dissous, quelques-uns des caractères d'une eau minérale.

Conformément à l'opinion de M. Walferdin, on attribue l'origine de cette eau à l'eau pluviale qui, pénétrant dans les sables verts, dans les environs de Troyes, à une hauteur de 125 mètres au-dessus du niveau de la mer, ressort par le trou de sonde de l'abattoir de Grenelle.

Si telle est son origine, il est assurément bien intéressant de pouvoir suivre la minéralisation de cette eau qui, bien qu'elle prenne naissance dans un terrain dont la limite est le terrain crétacé inférieur, offre déjà une certaine analogie de composition avec les eaux minérales qu'on rencontre dans des terrains plus anciens.

Puisque l'eau pluviale ne contient qu'une très-petite quantité d'acide carbonique, il est vraisemblable que l'eau du puits de Grenelle, en pénétrant dans le sol, en emprunte à l'atmosphère confinée qui environne la terre végétale. Il est possible aussi qu'elle traverse des couches de terrain imprégnées de ce gaz, sous l'influence duquel elle dissout du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie. C'est probablement aussi à la présence de l'acide carbonique qu'il faut attribuer l'existence de la silice, que cet acide rend libre, en opérant la décomposition des débris feldspathiques que l'eau, qui en est chargée, rencontre sur son passage : de là le carbonate de potasse qui donne à celle-ci une réaction alcaline. Quant à l'azote qui existe en dissolution dans cette eau, il proviendrait de l'air que l'eau pluviale renferme, air dont l'oxygène aurait été employé soit à oxyder les produits pyriteux, soit à détruire le sulfure alcalin qui, à un certain moment, a dû se trouver dans cette eau.

Au point de vue du forage des puits artésiens, il me sera peut-être permis de tirer de cette étude cette conséquence, qu'il n'est pas toujours à désirer que l'eau d'un puits foré vienne d'une profondeur très-considérable : loin de trouver

dans cette condition une garantie de pureté, il peut arriver que la minéralisation de l'eau soit d'autant plus avancée, qu'elle jaillit d'un sol plus profond, son action dissolvante et décomposante et celle de l'acide carbonique devant augmenter rapidement à mesure que la température du sol devient plus élevée.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la loi de Lenz; par M. R. Felici (*).

M. Felici rappelle d'abord que ses expériences ont établi les principes suivants :

1°. Si l'on désigne par ds l'élément d'un circuit inducteur linéaire, par ds' l'élément d'un circuit induit pareillement linéaire, par r leur distance et par k une constante, la formule

$$(1) \qquad P = k \int\int \frac{1}{r} \frac{dr}{ds} \frac{dr}{ds'} \, ds ds'$$

représente l'intensité du courant induit à la fermeture ou à l'ouverture du circuit inducteur. La fonction P peut recevoir le nom de *potentiel* des deux circuits.

2°. Si le circuit inducteur et le circuit induit passent d'une position relative où la valeur de leur potentiel est P_1 à une autre position relative où la valeur de leur potentiel est P_2, la somme des forces électromotrices induites pendant le mouvement est représentée par la formule

$$(2) \qquad S = P_2 - P_1.$$

(*) *Nuovo Cimento*, tome III.

Ces formules n'ont été rigoureusement démontrées que pour le cas des circuits fermés.

3°. Si une portion non fermée s' d'un circuit linéaire induit se meut en glissant par ses deux extrémités sur une surface conductrice, la somme des forces électromotrices induites par ce mouvement sera représentée par la formule

$$\Sigma = (P_2 - P_1) - (\Pi_2 - \Pi_1), \tag{3}$$

où P_2 et P_1 représentent la valeur initiale et la valeur finale du potentiel du circuit inducteur et du circuit non fermé s', et Π_2 et Π_1 les potentiels du circuit inducteur et de chacune des deux courbes que décrivent les extrémités du fil s', considérées comme des circuits linéaires.

M. Felici est parvenu à cette dernière formule en comparant par l'expérience, dans le cas de l'induction appelée *unipolaire* par M. Weber et *axiale* par M. Matteucci, le courant induit par la fermeture du circuit inducteur avec le courant induit par l'expérience elle-même, et en tenant compte d'un cas d'équilibre des forces électromotrices, facile à traduire analytiquement. (Voyez *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXIV.)

La formule (3) n'est établie que pour un cas spécial de l'induction des circuits non fermés, et l'on doit remarquer qu'elle contient un terme $\Pi_2 - \Pi_1$ qui n'entre pas dans la formule (2) relative aux circuits fermés. Cependant, par suite de la marche méthodique qu'il a suivie dans l'établissement de ses formules, M. Felici considère comme très-probable que la formule (2) convient au cas des circuits non fermés comme au cas des circuits fermés, et que le terme supplémentaire de la formule (3) est dû à ce que le glissement des extrémités du circuit induit sur une surface conductrice introduit des forces inductrices d'une espèce particulière.

Si l'on admettait au contraire que c'est la formule (3) qui dût être toujours appliquée au cas des courants non

fermés, on ne ferait autre chose qu'attribuer une généralité absolue à la loi empirique connue sous le nom de *loi de Lenz*. On sait en effet que M. Neumann, en prenant pour base unique de ses calculs la loi de Lenz, est arrivé, dans le cas de l'induction entre courants non fermés, à une formule équivalente à la formule (3), que M. Felici croit devoir restreindre au cas où les extrémités du fil induit glissent sur une surface conductrice.

Ces considérations ont amené M. Felici à se demander jusqu'à quel point la loi de Lenz, prise comme base d'une théorie, conduisait toujours à des résultats conformes à l'expérience.

Suivant cette loi, lorsqu'un élément induit tourne autour de l'axe d'un aimant cylindrique, il se développe en lui une force électromotrice, bien que, pendant son mouvement, il n'y ait de changement ni dans ses distances aux pôles de l'aimant, ni dans son orientation relativement à l'axe de rotation; la même force électromotrice doit exister lorsque l'élément induit est en repos et que l'aimant tourne autour de son axe. (*Voyez* le Mémoire de M. Neumann dans le Journal de Liouville, tome XIII, et particulièrement les pages 134, 173.) On explique ainsi le courant que l'on obtient lorsque l'on fait tourner un disque métallique autour de l'axe d'un aimant et qu'on appuie sur deux points quelconques du disque les extrémités du fil d'un galvanomètre. On suppose que par la rotation il se développe des forces électromotrices induites dans tous les éléments du disque tournant, et que le courant qui circule dans le fil du galvanomètre n'est qu'un courant dérivé. Ce sont ces dernières conséquences de la loi de Lenz qui, suivant M. Felici, ne paraissent pas conformes à l'expérience.

Si l'on fait tourner autour de l'axe de l'aimant des conducteurs de formes différentes et quelconques avec la même vitesse, le courant qu'on obtient en touchant deux points de ces conducteurs avec les extrémités du galvano-

mètre est indépendant de la forme du conducteur (sauf l'influence, généralement négligeable, de sa résistance), et ne dépend que de la distance des extrémités du galvanomètre à l'axe et aux pôles de l'aimant. Si l'on admet, conformément à la loi de Lenz, qu'une partie du courant circule dans le conducteur mobile, et que le courant observé dans le galvanomètre ne soit qu'une dérivation, il paraît incompréhensible que l'effet de cette dérivation soit indépendant de la forme et des dimensions du conducteur mobile. Si le courant qui circule dans le galvanomètre était un courant dérivé, son intensité serait la mesure de la différence des tensions électriques aux deux points touchés du conducteur; il résulterait de là une expression de cette différence de tensions qui est incompatible avec les équations fondamentales de la propagation de l'électricité données par Ohm et Kirchhoft. D'ailleurs il serait inutile de supposer que les extrémités du galvanomètre *absorbent* seulement le courant qui est induit aux points que ces extrémités touchent; ce serait introduire de nouvelles difficultés dans la question, sans se débarrasser des anciennes. M. Felici cite des expériences de M. Matteucci qui conduisent à la même conclusion. Il paraît donc qu'on ne doit pas étendre la formule (3) à tous les cas et qu'elle ne représente les phénomènes que lorsqu'il y a *glissement* des extrémités d'un circuit ouvert sur une surface conductrice. M. Felici croit qu'on doit regarder comme probable, sinon comme rigoureusement démontré, que la formule (2) convient aux circuits ouverts comme aux circuits fermés, et que le terme $\Pi_2 - \Pi_1$ qu'il faut retrancher dans cette formule de la différence des potentiels $P_2 - P_1$, est dû à une force inductrice d'un genre nouveau qui se développe par le fait du glissement, ou, pour parler plus exactement, en vertu du changement continuel des points de contact de deux corps conducteurs en présence d'un aimant ou d'un courant.

M. Felici rappelle en terminant que, lorsqu'on veut

calculer les effets de l'induction dans un conducteur à deux ou trois dimensions, il faut déterminer l'action inductrice exercée sur un élément quelconque, chercher l'effet de cette action sur le corps entier, et superposer tous les effets élémentaires ainsi obtenus. Or un élément mobile d'un corps conducteur doit être traité, dans le calcul, comme un élément de circuit non fermé, et par conséquent il faut adopter pour expression de l'action inductrice élémentaire soit la formule (2), soit la formule (3). M. Felici a traité ce cas en partant de la formule (2), et il a trouvé des résultats conformes à l'expérience (*). Ce n'est qu'en comparant ainsi les résultats du calcul à ceux de l'expérience qu'on pourra avancer cette partie de la théorie de l'induction.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XL, page 251.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Maxima.	Minima.		
1	760,1	20,8	56	750,8	18,4	61	751,2	20,1	66	752,5	18,9	62	753,1	17,0	76	753,7	14,7	89	»	13,7	Pluie abondante........	O. ass. fort
2	755,0	16,5	80	754,8	19,7	57	754,5	20,3	58	755,9	19,5	63	757,0	17,0	75	758,5	15,5	72	»	13,9	Eclaircies; cumulus ..	N. faible.
3	757,9	19,6	»	757,5	21,2	52	757,2	23,0	50	757,4	21,8	57	757,6	18,7	73	757,4	17,2	81	»	13,1	Tr.-nuag.; g. de pluie..	O faible.
4	756,9	20,1	68	756,3	24,0	48	755,5	25,1	45	755,0	24,3	52	755,5	19,5	72	755,1	18,3	81	»	15,0	Couvert	S. assez fo.
5	754,6	21,9	59	753,5	23,4	57	751,2	27,1	53	749,4	27,7	51	750,2	22,8	68	750,9	20,3	76	»	16,9	Cumulus; qq. éclaircies	S. faible...
6	752,7	21,4	50	753,9	22,4	47	752,8	17,5	70	753,4	16,1	78	754,2	14,7	85	754,9	11,8	78	»	17,7	Nuageux; qq éclaircies	O. ass. fort
7	756,0	16,3	70	756,2	17,7	60	756,9	18,3	56	756,7	17,5	60	757,6	13,7	68	757,5	11,5	75	19,4	10,7	Couvert..............	O.S O. faib
8	757,2	16,5	58	757,2	16,8	59	757,3	18,3	49	757,7	17,4	51	758,5	15,0	60	751,2	13,7	69	19,4	11,1	Couvert..............	O. faible.
9	756,9	18,9	46	756,4	20,1	43	756,1	20,3	43	756,8	19,1	50	757,0	16,7	61	757,4	14,7	71	21,2	12,0	Cumulus..............	O.N.O. faib
10	757,0	17,8	65	756,9	21,6	52	757,1	19,7	52	757,2	20,1	51	758,4	16,7	71	759,1	12,8	86	21,8	12,1	Nuageux..............	O. faible.
11	760,4	20,9	58	760,3	23,2	48	760,4	22,7	49	760,7	21,9	57	762,1	18,1	70	762,9	14,4	85	24,1	10,1	Nuageux..............	O as. fort.
12	764,3	20,0	60	764,5	22,5	52	764,1	24,8	47	764,0	24,3	46	764,9	20,9	58	765,4	18,7	74	25,7	12,4	Très-nuageux..........	N N.O as fo
13	765,8	25,2	50	765,2	26,5	46	765,6	27,7	46	763,8	27,1	45	764,0	24,5	52	764,0	20,1	71	28,1	15,1	Beau; vapeurs.........	N.E faible.
14	764,0	28,9	45	763,1	29,2	45	763,2	30,3	42	761,4	29,3	42	761,2	25,0	49	761,6	20,9	72	31,6	16,4	Beau; quelques cirrus.	E. faible.
15	759,2	29,6	46	757,7	33,0	33	756,7	33,6	29	756,4	30,6	37	757,2	25,2	60	756,3	21,5	70	34,2	16,4	Beau; cumulus.	S.S.O. fort.
16	755,2	24,4	64	755,3	21,2	75	755,3	25,3	58	755,6	22,3	62	756,6	19,1	68	757,4	16,9	70	23,5	17,2	Couvert; pluie.........	S.O. faible.
17	759,5	19,1	72	760,0	23,1	60	759,8	24,0	55	760,1	23,3	58	760,6	20,8	67	760,7	17,1	80	24,4	13,5	Tr.-nuag; éclairc.; cum	S. O faible
18	763,0	18,9	62	762,9	23,5	52	762,3	24,9	50	762,3	24,8	52	762,9	21,9	60	762,9	18,9	75	25,1	13,5	Beau..................	O tr.-faib.
19	762,4	25,0	51	761,7	27,4	47	760,5	29,2	46	759,4	28,1	49	759,2	23,3	60	758,5	20,3	70	29,4	15,1	Beau; vapeurs.	O.S E. faib
20	758,0	24,7	53	758,1	28,5	52	758,1	28,2	47	758,1	25,6	51	758,9	21,3	63	759,1	18,4	72	29,1	14,7	Beau; vapeurs.........	O.N.O. faib
21	761,6	19,6	51	761,3	22,8	42	761,0	24,2	44	761,3	22,2	45	760,8	19,4	58	761,4	16,1	74	24,3	15,1	Beau; quelques nuages.	N.N.O. fai
22	760,0	19,7	67	759,0	22,9	57	758,2	22,8	59	757,3	21,5	68	757,8	17,9	88	758,1	17,1	90	24,5	14,7	Nuag.; qq éclaircies...	S. O. as. fo.
23	758,9	20,5	65	758,8	22,9	53	758,2	25,2	51	758,9	24,2	54	758,6	19,7	68	758,8	17,3	75	»	15,7	Couvert...............	N.O.faible.
24	758,3	23,5	50	758,8	27,1	42	756,8	27,8	40	755,6	26,8	42	755,6	22,1	52	753,4	19,9	60	28,7	13,3	Beau; très-vaporeux.	E. faible.
25	755,0	26,3	48	755,3	28,7	47	755,4	27,7	46	755,6	26,3	49	756,6	21,6	64	757,5	20,5	82	28,9	16,0	Beau; cumulus.........	S.O as.fort
26	758,4	23,8	64	753,2	26,5	54	757,6	28,3	50	757,0	26,7	53	758,3	21,5	76	758,8	19,4	77	28,6	16,7	Tr.-nuag.; gr. éclaircies	O.S.O. fai,
27	758,7	24,5	58	757,8	28,0	50	756,7	29,9	46	755,9	28,3	45	756,7	23,7	53	756,9	19,8	65	29,9	16,9	Beau; cumulus.........	O.S.O. fai.
28	757,2	25,0	51	757,7	28,1	48	756,3	29,6	40	757,4	25,8	51	759,3	21,1	68	759,8	18,0	71	30,4	15,4	Beau; vapeurs.........	N.N.E. faib
29	761,0	21,9	49	760,1	24,7	44	758,9	26,3	43	758,4	26,5	43	758,6	23,3	54	757,8	20,3	59	26,8	14,5	Beau..................	O. faible.
30	758,6	22,1	54	758,2	25,7	48	757,8	26,1	44	758,6	24,3	51	759,4	20,7	62	759,8	18,3	76	27,2	16,4	Beau; vapeurs.........	O. faible.
31	760,6	21,1	61	760,4	23,1	54	760,2	22,9	54	759,9	23,3	55	760,5	21,0	62	760,7	17,4	74	23,7	14,8	Couvert...............	O. faible..

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 14^{mm},15; terrasse, 13^{mm},11.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	HYGROMÈTRE.	Maxima.	Minima.		
1	761,0	23,4	56	760,2	25,8	47	759,8	26,7	47	759,2	26,2	48	759,8	22,3	59	760,0	20,6	69	27,0	14,4	Couvert......	S. faible.
2	760,8	22,4	57	760,4	25,5	53	759,5	28,5	46	759,7	27,3	45	759,6	22,9	61	759,5	20,7	67	28,7	18,3	Beau ; vapeurs........	N.N.O. fai
3	758,5	26,9	50	757,2	31,5	42	756,1	33,2	36	755,1	32,0	33	755,6	26,3	42	755,6	23,1	52	33,5	17,1	Beau..................	S. fort.
4	755,5	30,8	41	754,6	34,7	35	754,9	31,7	58	755,3	26,8	54	755,3	24,2	60	755,2	22,7	67	36,2	18,6	Beau ; vapeurs..........	S.S.O.as. fo
5	755,0	18,7	88	754,1	18,9	91	759,0	22,5	72	755,2	22,0	78	754,1	19,6	81	*753,5	18,5	88	23,3	17,4	Couvert; pluie..........	N. faible.
6	751,8	22,3	56	751,8	22,3	51	751,3	22,9	45	751,1	20,9	50	751,6	16,6	60	751,2	14,5	74	23,4	16,4	Eclaircies; cumulus ..	O faible.
7	751,6	17,6	47	751,3	18,0	43	752,0	17,1	41	752,7	15,2	55	753,1	13,5	64	753,4	12,8	64	20,5	12,0	Couvert............	S.O as fort
8	753,8	18,7	51	753,2	21,1	44	753,1	21,7	37	754,4	16,8	58	755,1	15,3	67	755,1	13,5	80	22,4	10,8	Nuageux ; cumulus	S.S.O. fort.
9	755,5	15,3	69	755,6	16,5	62	755,1	19,2	53	755,5	18,4	69	756,7	14,8	76	757,5	12,8	86	19,7	12,6	Couvert..............	S.S.O. fai.
10	759,4	17,5	60	759,5	20,7	56	759,1	22,1	50	759,2	21,4	55	760,4	17,9	70	760,7	14,8	80	22,3	11,0	Nuageux..........	O.S.O. faib
11	761,2	18,9	59	760,0	22,3	52	759,3	24,1	44	759,1	24,0	72	759,8	19,7	70	760,3	15,9	79	24,5	12,2	Beau ; cumulus.	O.N.O. faib
12	760,1	20,3	57	759,2	24,9	48	757,9	26,8	44	757,2	26,0	38	757,5	22,9	42	757,5	20,1	63	27,1	13,6	Beau..................	N. faible.
13	756,1	24,4	52	755,1	27,5	43	753,3	29,2	35	751,3	28,5	32	751,7	23,8	41	750,9	20,7	55	29,2	15,6	Beau...............	E. faible
14	751,1	18,3	82	751,4	21,7	70	751,4	22,1	64	751,8	21,2	67	752,1	16,3	84	752,2	14,7	87	22,7	14,0	Couvert..............	E.S.E. faib
15	751,8	14,6	81	752,2	15,5	82	752,0	14,9	73	752,1	14,1	82	752,3	13,1	86	750,9	12,9	86	15,9	13,5	Couvert; pluie..........	O. faible.
16	748,4	14,1	91	749,1	14,8	85	749,1	14,7	88	749,3	14,3	93	750,2	13,6	84	750,7	12,5	95	15,3	12,0	Couvert; pluie	O. faible.
17	753,1	20,1	60	753,1	20,1	53	753,6	20,1	54	754,3	17,5	78	755,3	15,7	85	755,8	15,7	88	20,5	11,9	Eclaircies ; cumulus...	O. faible.
18	757,4	19,1	61	757,5	20,9	47	757,4	21,7	40	757,4	20,4	46	758,8	16,5	66	758,9	15,1	78	21,9	15,3	Nuageux.	N.N.O. faib
19	759,4	16,2	72	758,8	19,5	55	758,7	19,9	56	758,5	18,9	59	759,0	18,2	70	759,3	17,2	71	20,4	14,6	Couvert............	N. as. fort.
20	758,1	17,2	76	758,6	20,7	62	757,0	22,3	55	756,8	22,1	57	757,3	20,0	75	757,4	17,9	77	22,7	14,7	Nuageux	N.N.O. faib
21	757,2	20,3	69	756,8	24,2	58	756,1	25,1	50	755,8	24,5	57	756,3	21,7	64	756,3	19,7	79	25,5	16,3	Nuageux........	N.E faible.
22	755,2	23,1	60	754,6	26,3	51	753,6	27,2	45	753,0	26,5	44	753,4	22,9	53	753,0	20,5	62	»	15,3	Beau ; quelques nuages.	E. ass. fort
23	752,1	24,5	60	751,1	27,7	48	750,5	29,3	41	749,7	24,3	48	750,2	23,7	62	750,5	21,7	66	29,7	17,5	Très-nuageux.	E. faible.
24	751,3	24,3	57	751,6	26,1	45	752,1	25,9	48	752,7	24,3	57	754,3	20,9	65	755,7	18,0	70	27,9	19,7	Couvert ; qq éclaircies.	E.S.E. faib
25	759,0	21,5	65	759,9	22,5	64	760,1	24,5	54	760,7	24,1	57	761,9	22,3	70	762,6	18,8	76	25,1	15,8	Couvert; nimbus......	S E ass. fo.
26	763,5	21,9	57	763,0	24,9	54	762,3	26,1	50	762,4	25,7	50	763,1	22,4	59	763,4	19,3	74	26,4	15,8	Beau.............	O. ass. fort
27	763,8	21,7	63	762,7	26,4	55	761,7	27,9	41	761,4	26,7	45	761,6	23,2	54	761,7	19,7	68	28,3	17,2	Beau..................	N. fort.
28	762,5	18,8	61	761,8	21,2	51	760,8	22,1	49	760,7	20,7	51	761,0	18,3	58	760,6	15,7	72	22,3	16,3	Beau ; vapeurs.........	S. faible...
29	759,3	18,5	63	758,0	22,5	49	756,8	23,7	33	756,4	22,8	42	756,7	20,1	48	756,3	18,0	52	23,7	13,5	Beau; cumulus...	N. ass. fort
30	756,0	20,7	53	755,3	23,0	47	754,3	24,9	41	754,3	23,7	42	755,0	19,0	58	755,0	17,0	61	25,1	14,7	Beau........	E.N.E.as fo
31	756,9	17,9	74	757,0	21,6	62	756,5	24,8	46	757,6	23,8	84	757,9	16,7	92	758,0	16,1	92	25,1	13,2	Nuageux.....	E. assez fo.
																						N.O. faible.

* Observation faite à minuit 5 minutes.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 63mm,89; terrasse, 59mm,93.

RECHERCHES SUR LES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES;

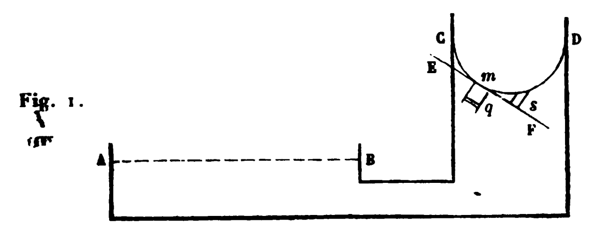
PAR M. ED. DESAINS.

Présentées à l'Institut les 17 mai 1852 et 8 décembre 1856.

CHAPITRE Ier.

Je tâcherai dans ce premier chapitre d'exposer la recherche de l'équation des phénomènes capillaires, de manière à montrer pourquoi on lui trouve la même forme, soit que l'on admette ou non une variation rapide de densité dans les couches voisines de la surface du liquide.

J'imagine un vase fort large en communication avec un tube capillaire, et contenant un liquide qui s'élève contre ses parois. Soient m un point de la surface capillaire,



EF le plan tangent en ce point, mq la normale intérieure au liquide, ω l'élément commun à la surface et au plan; je cherche quelles sont les pressions normales qu'il supporte tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. La pression atmosphérique qui s'exerce sur le grand vase AB peut être remplacée par celle d'une colonne de liquide de hauteur P, et dès lors si z est la différence de niveau entre le point m et la surface AB, l'élément ω recevra d'abord perpendiculairement et par transmission une pression $(P - z)\,\omega\rho g$ sur sa surface intérieure, $g\rho$ représentant ici le poids spécifique du liquide. Cet élément recevra en outre de la part du liquide contenu entre le plan tangent et la surfage capillaire une autre pression normale qu'il s'agit d'étudier avec quelques détails.

Je conçois dans l'intérieur du liquide un petit filet cylindrique droit, ayant ω pour base, et je considère un élément q de ce cylindre ; j'appelle, pour abréger, ménisque la portion du liquide contenue entre le plan tangent et la surface ; quelle sera l'action exercée par le ménisque sur l'élément q dans la direction du filet ? Pour la calculer, je mène par la normale mq un plan sécant quelconque, il coupera la surface et le plan tangent suivant des lignes CmD et EmF. Je mène ensuite par la même normale un second plan sécant faisant avec le premier un angle infiniment petit ; il coupera la surface et le plan tangent suivant des lignes $C'mD'$ et $E'mF'$; ces deux plans comprendront entre eux une sorte de coin que je partagerai en éléments par des cylindres droits, concentriques, ayant la normale mq pour axe. Soit S un de ces éléments compris entre deux cylindres de rayons x et $x + dx$; $d\theta$ étant l'angle des deux plans, le volume de l'élément du ménisque situé à une distance x du point m sera $xd\theta\, dx\, \zeta$, en appelant ζ la hauteur de cet élément. Pour avoir ζ, je mène dans le plan qmF le cercle osculateur en m à la courbe CmD, et j'appelle r le rayon de ce cercle. Ce cercle se confondra sensiblement avec la courbe CmD dans une certaine étendue ; si l'action ne s'étend qu'à de très-petites distances, l'élément S doit être très-voisin de m pour agir sur l'élément q, et par suite le cercle osculateur en m sera encore sensiblement confondu avec la courbe au point correspondant à l'élément S. Or la distance ζ entre le cercle et sa tangente à une distance x du point de contact est donnée par la relation $x^2 = (2r - \zeta)\zeta$; on a donc pour la hauteur ζ de l'élément S, $\zeta = \frac{x^2}{2r - \zeta}$ ou simplement $\zeta = \frac{x^2}{2r}$, en négligeant ζ devant $2r$.

Par suite le volume de l'élément est $\frac{x^3\, d\theta\, dx}{2r}$. Il faut bien remarquer que dans l'évaluation de ce volume on a fait

entrer la condition que l'action moléculaire ne s'exerce qu'à de très-petites distances, et que par suite les conséquences qui se déduiront de son expression seront en même temps des conséquences de cette propriété. Soit ρ' la densité du liquide auprès de la surface, la masse de l'élément S sera $\rho' \frac{x^3 \, d\theta \, dx}{2r}$; soient ρ'' la densité de l'élément q, y sa distance au point m, et dy sa hauteur, sa masse sera $\rho''\omega dy$. Chacune de ces deux masses peut être censée condensée en un seul point, parce que dy est infiniment petit et que ζ est d'un ordre de grandeur inférieur de 1 degré à x, et par suite à $\sqrt{x^2+y^2}$. Ainsi l'on peut dire que ces deux masses sont à une distance $\sqrt{x^2+y^2}$, et en admettant que leur action soit proportionnelle à leur produit, cette action aura une expression de la forme $\frac{\rho'\rho''\omega x^3 \, d\theta \, dx \, dy}{2r} \cdot \Phi(\sqrt{x^2+y^2})$. Pour avoir la composante suivant la normale, il faudra multiplier par $\frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}$.

Avec l'action de cet élément S, je vais grouper l'action exercée sur le même élément q par un autre élément S' du ménisque choisi convenablement d'après les considérations suivantes : par la normale mq, je mène un plan sécant perpendiculaire au plan qmD, puis un autre perpendiculaire à C'mD', et dans le coin d'angle $d\theta$ que ces plans comprennent, les cylindres concentriques de rayons x et $x+dx$ détermineront un élément S' dont le volume sera $xd\,\theta\, dx\, \zeta'$. Quant à ζ', on aura, comme tout à l'heure, pour le déterminer la relation $x^2 = (2r' - \zeta')\zeta'$, r' étant le rayon du cercle osculateur en m à la section perpendiculaire sur CmD; le volume sera donc $\frac{x^3 \, d\theta \, dx}{2r'}$, la masse $\frac{\rho' x^3 \, d\theta \, dx}{2r'}$, en admettant que ρ' ne change pas dans toute la partie active du ménisque correspondant au point m, et l'action exercée

sur q dans la direction de la normale,

$$\frac{\rho'\rho''\omega x^3 d\theta\, dx dy}{2r} \frac{y}{\sqrt{y^2+x^2}} \Phi\left(\sqrt{y^2+x^2}\right).$$

La somme des actions normales exercées sur l'élément q par les éléments S et S' sera

$$(1) \qquad \left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)\left[\frac{\rho'\rho''\omega x^3 d\theta\, dx dy}{2} \frac{y}{\sqrt{y^2+x^2}} \Phi\left(\sqrt{y^2+x^2}\right)\right].$$

Si l'on appelle R et R' le plus grand et le plus petit rayon de courbure de la surface capillaire au point m, on sait que la somme $\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)$ des inverses des rayons de deux cercles osculateurs dont les plans passent par la normale en un point m, et sont perpendiculaires entre eux, est égale à $\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}$; cette propriété géométrique conduit à trouver l'équation de la surface capillaire.

En effet, pour avoir toute l'action exercée normalement sur l'élément q par l'ensemble des deux coins considérés, il faudra faire la somme d'une série de termes qui s'obtiendront en faisant varier dans l'expression (1) x depuis zéro jusqu'à la limite de l'action moléculaire, ou bien encore jusqu'à l'infini, puisque la valeur $\Phi\left(\sqrt{y^2+x^2}\right)$ est nulle pour toutes les valeurs de x supérieures à cette limite. Mais chacun de ces termes aura en facteur la quantité $\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}$. Quand on aura l'action normale exercée sur l'élément q par l'ensemble de deux coins, on aura l'action exercée normalement sur l'élément q par le ménisque total, en répétant la première autant de fois que $d\theta$ est contenu dans une demi-circonférence, car on pourra partager le ménisque en systèmes de deux coins perpendiculaires d'angle $d\theta$, et chaque système aura la même action à cause de la constance de la va-

leur $\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}$, toujours égale à $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$, et de celle de ρ' d'après l'hypothèse énoncée. Aussi l'action de tout le ménisque sur l'élément q dans la direction de la normale sera représentée par le facteur $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$, multiplié par une certaine intégrale définie. On peut aussi mettre en dehors du signe qui représente l'intégrale définie, le facteur $\rho'\rho''\omega$, $\rho''\omega$ ne changeant pas puisqu'il s'agit toujours de l'action sur le même élément q. Quand on a obtenu ainsi l'action normale du ménisque sur l'élément q, pour avoir l'action sur le filet de base ω, il suffit d'intégrer l'expression par rapport à y depuis $y = 0$ jusqu'à $y = \infty$; ici encore on intègre jusqu'à l'infini au lieu d'intégrer jusqu'aux limites de l'action moléculaire, parce que $\Phi\sqrt{x^2 + y^2}$ est nulle pour toutes les valeurs qui dépassent cette limite. En appelant H cette intégrale définie, on aura pour l'action totale exercée par le ménisque sur le filet de base ω dans la direction de la normale $\rho'\omega H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$.

Si la densité du liquide ne varie pas rapidement aux environs de sa surface, ρ' et ρ'' seront constamment égaux à ρ dans tous les éléments des intégrales, et par suite on pourra dans la valeur de H mettre en évidence ρ et écrire $H = \rho H'$; l'expression de l'action cherchée sera alors $\rho^2\omega H'\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$, mais ce sera là toute la différence.

D'après ce qui précède, la pression intérieure normale sur l'élément ω est

$$(P - z)\,\omega\rho g + \rho'\omega H\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right);$$

la pression extérieure sur le même élément est

$$P\omega\rho g,$$

et par suite la condition d'équilibre entre les pressions normales sera

$$(P - z)\rho g + \rho' H \times \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right) = P\rho g$$

ou

$$(2) \qquad z\rho g = \rho' H \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right).$$

Si la densité ne variait pas rapidement près de la surface, on aurait

$$(3) \qquad zg = H'\rho \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

H' différant de H comme il a été dit.

Si l'on remplace dans l'expression (3) $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$, par sa valeur en fonction des coordonnées du point m, on aura une équation entre ces coordonnées qui sera l'équation de la surface capillaire; H' est une intégrale définie indépendante de ces coordonnées, un coefficient constant. Pour que l'expression (2) ait la même forme que l'expression (3), il faudra donc que $\rho' H$ soit également indépendant de ces coordonnées, et pour cela il faudra que ρ' ne varie pas en passant d'un point de la surface à un autre et que ρ'' varie de la même manière le long des normales aux différents points de la surface; ainsi une variation rapide de densité près de la surface n'aura pas d'influence sur la forme de l'équation, pourvu qu'elle n'ait pas lieu dans un sens parallèle à la surface et qu'elle ait lieu de la même manière en tous les points de la surface dans le sens normal.

Si l'on écrit $\rho'' = \rho\, \varphi(y)$, ρ pourra être mis en évidence dans la valeur de H, on pourra écrire $H = \rho H''$, et l'équation (2) deviendra

$$zg = \rho' H'' \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

H'' différant toujours de H' en ce que, dans H', $\varphi(y)$ a été remplacé par l'unité.

CHAPITRE II.

Dans le second chapitre je déduirai de la théorie générale les principaux phénomènes capillaires que présentent les tubes dont la forme est celle d'un cylindre droit à arêtes verticales et à base circulaire; je m'attacherai surtout à ceux qui sont susceptibles de mesure et qui servent alors à vérifier les résultats du calcul. Je partagerai ce chapitre en plusieurs sections.

SECTION I. — *De l'angle que la surface capillaire fait avec les parois du tube.*

Par l'axe du tube cylindrique je fais passer un plan qui coupe le cylindre suivant une arête, et la surface suivant une courbe. Soit M un point de cette courbe situé à une distance de la paroi insensible, mais cependant trop grande pour que l'action moléculaire de cette paroi se fasse sentir jusqu'en M; je mène par ce point une tangente à la courbe et une parallèle à l'arête; l'angle de deux lignes est l'angle de la surface avec la paroi : je l'appellerai ω. Je démontrerai que cet angle est le même pour le même liquide dans tous les tubes de même matière, quel que soit le rayon du tube.

Pour arriver à cette démonstration, j'aurai à résoudre plusieurs questions préalables dont la solution du reste servira également de base à d'autres problèmes ultérieurs.

D'abord je calculerai le volume du liquide soulevé dans un tube capillaire.

On sait qu'en appelant z l'élévation verticale d'un point de la surface capillaire au-dessus du niveau extérieur du liquide, R et R' les deux rayons principaux de courbure en ce point, l'équation de cette surface peut s'écrire $z = \frac{a^2}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$, en représentant par $\frac{a^2}{2}$ la constante qui multiplie le facteur $\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right)$.

Si de plus on appelle t la distance perpendiculaire du point considéré à l'axe du tube, le facteur $\frac{1}{R}+\frac{1}{R'}$ a pour valeur

$$\frac{\frac{d^2z}{dt^2}+\frac{1}{t}\frac{dz}{dt}\left(1+\frac{dz^2}{dt^2}\right)}{\left(1+\frac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}},$$

comme on le sait par la géométrie; l'équation capillaire peut donc s'écrire

$$z=\frac{a^2}{2}\cdot\frac{\frac{d^2z}{dt^2}+\frac{1}{t}\frac{dz}{dt}\left(1+\frac{dz^2}{dt^2}\right)}{\left(1+\frac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}}.$$

C'est au moyen de cette expression que je calculerai le volume soulevé. Si l'on considère deux cylindres concentriques au tube ayant pour rayons t et $t+dt$, l'espace compris entre eux aura pour volume $2\pi tzdt$, et alors le volume soulevé sera représenté par $\int_0^r 2\pi tzdt$, en appelant r le rayon du tube.

Ici il y a une remarque à faire : l'équation capillaire a été calculée sans tenir compte de l'action des parois du tube sur le liquide; elle ne peut donc s'appliquer qu'aux points auxquels cette action ne s'étend pas; r ne sera donc pas rigoureusement le rayon du tube, mais ce rayon diminué de la distance à laquelle s'étend l'action moléculaire du tube; cette distance étant du reste insensible, dans la pratique on prendra pour r le rayon du tube. Cette remarque explique aussi pourquoi l'on a mesuré l'angle de la surface avec la paroi au point M, et non pas au point où la surface rencontre la paroi.

$$\int 2\pi tzdt = a^2\pi \int \frac{t\dfrac{d^2z}{dt^2}dt + \dfrac{dz}{dt}\left(1+\dfrac{dz^2}{dt^2}\right)dt}{\left(1+\dfrac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

$$= a^2\pi \int d.\frac{t\dfrac{dz}{dt}}{\sqrt{1+\dfrac{dz^2}{dt^2}}}.$$

Or, si l'on appelle δ l'angle de la tangente à la courbe à l'extrémité du rayon t avec une parallèle à la paroi, il est clair que cette expression revient à

$$a^2\pi \int d.t\cos\delta,$$

et par suite

$$\int 2\pi tzdt = a^2\pi t\cos\delta + \text{constante};$$

donc

$$\int_0^r 2\pi tzdt = a^2\pi r\cos\omega \quad (*):$$

tel est le volume du liquide soulevé en négligeant seulement la partie insensible sur laquelle s'exerce directement l'action moléculaire du tube.

En second lieu, je rappellerai succinctement l'analyse par laquelle Laplace a étudié l'action exercée par le tube pour soulever le liquide.

Je suppose un tube ouvert aux deux bouts et plongé verticalement dans le liquide, *fig.* 2. Soit o une molécule liquide

Fig. 2.

(*) Laplace, qui a trouvé cette formule, en a donné une démonstration générale, ne supposant pas la section du tube circulaire.

située près de la paroi du tube, mais à une distance de ses bords plus grande que celle à laquelle s'étend l'action moléculaire; par *o* je fais passer un plan horizontal qui coupe le tube suivant un cercle. Si l'on imagine deux éléments de la paroi situés symétriquement l'un au-dessus, l'autre audessous de ce plan, les composantes verticales de leurs actions sur le point *o* seront égales et contraires, par suite le point *o* ne sera pas soulevé par le tube. Il n'en sera plus de même si ce point est situé à une distance très-petite du bord inférieur du tube, puisqu'alors les éléments de la paroi situés au-dessus du plan horizontal passant en *o* n'auront pas tous de symétriques au-dessous. La partie inférieure du tube agira donc pour soulever le liquide. Si le liquide montait jusqu'à la partie supérieure du tube, cette partie agirait pour le déprimer et diminuer l'action inférieure. Je suppose qu'il s'agisse du cas ordinaire où le liquide ne s'élève pas jusqu'en haut. Indépendamment de cette action du tube, il y en a aussi une du liquide. Il est vrai que l'action réciproque des molécules *o* et *o'* du liquide intérieur au tube ne peut soulever la masse du liquide, puisque *o'* est autant soulevée par *o* que *o* déprimée par *o'*. Mais si l'on considère une molécule *m* en dehors du prolongement du tube, sous l'épaisseur de sa paroi, elle exercera sur le liquide intérieur une action non compensée dont il faudra tenir compte; et, comme Laplace l'a fait voir, il n'y a pas d'autres actions à considérer.

Cela posé, si, au moyen de plans verticaux passant par l'axe, on divise la paroi du tube en bandes verticales d'égale largeur, l'action exercée par chacune d'elles, tant par le verre que par le liquide sous-jacent, sur le liquide intérieur sera la même, et par suite l'action totale sera proportionnelle au contour et pourra s'exprimer par F*c*, F étant l'action verticale de l'unité de contour et *c* le périmètre. Mais F est-il le même pour des tubes différemment larges?

Je considère deux tubes cylindriques; je place le plus

étroit dans le plus large, de sorte qu'ils aient une arête commune et soient tangents intérieurement, je les coupe par un plan perpendiculaire à leur axe; je représente la section sur la *fig.* 3.

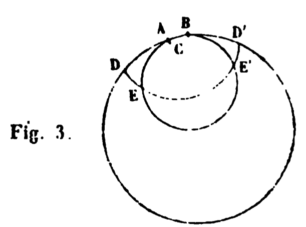


Fig. 3.

Soient AB l'élément commun, C le milieu de cet élément : de C comme centre, avec un rayon CD égal à la distance à laquelle s'étend l'action moléculaire, je décris une circonférence DD'EE'.

L'élément AB, quand il appartient au plus grand cercle, exerce son action sur les molécules liquides contenues dans l'espace CADEE'D'B.

Quand il appartient au petit cercle, il exerce son action sur les molécules liquides contenues dans CAEE'B. Il y a moins de molécules dans cet espace que dans l'autre. L'action de l'élément AB n'est donc pas la même suivant qu'il appartient à l'un ou l'autre des cercles. Toutefois, à mesure que le rayon CD de l'activité moléculaire devient plus petit, les espaces ADEC, BD'E'C diminuent et finissent par devenir négligeables.

Alors l'action de l'élément AB et par suite F est le même dans les deux tubes.

D'après cette discussion, l'action verticale soulevante des parois sur le liquide intérieur peut être exprimée par F *c*, F étant le même quel que soit le rayon du tube, pourvu toutefois que ce rayon ne devienne pas d'une petitesse comparable à la distance à laquelle s'étend l'action moléculaire, et pourvu aussi que le liquide ne s'approche pas de l'extrémité supérieure du tube.

Maintenant, pour que le liquide soulevé se soutienne, il faut que son poids soit égal à la force verticale qui le tire. Or son poids est

$$\rho g a^2 \pi r \cos \omega,$$

on a donc

$$2\pi r . \mathrm{F} = \rho g a^2 \pi r \cos \omega;$$

de là

$$\cos \omega = \frac{2\mathrm{F}}{a^2 \rho g},$$

où l'on voit que ω est indépendant de r.

Poisson a démontré cette constance de l'angle ω, même pour les cas où le liquide n'est plus dans un tube cylindrique vertical à base circulaire. Cependant je n'ai pas cru inutile de présenter ici cette démonstration moins générale, d'autant mieux que j'aurai besoin par la suite des deux résultats sur lesquels elle se fonde, l'expression du volume soulevé et celle de la force soulevante exercée par les parois.

Section II.

Dans la seconde section je calculerai la hauteur à laquelle le liquide s'élève dans un tube de rayon déterminé et je montrerai comment les résultats du calcul sont vérifiés, soit par mes propres expériences, soit par les expériences faites par d'autres observateurs.

Si l'on mène un plan tangent horizontal à la surface capillaire, la distance entre ce plan et le niveau du liquide extérieur au tube constitue la hauteur h. Le point de contact est sur l'axe du tube, et en ce point la courbure de la courbe est la même dans toutes les sections verticales de la surface. Ainsi $\mathrm{R} = \mathrm{R}'$; soit b la valeur commune : comme là aussi $z = h$, on a

$$h = \frac{a^2}{b}.$$

Si donc on pouvait intégrer l'équation différentielle du second ordre qui donne la courbe capillaire de manière à

l'obtenir en quantités finies, comme on pourrait alors calculer b, on connaîtrait h pour tous les cas dès que a^2 aurait été déterminée par une expérience particulière pour laquelle h aurait été mesurée directement.

Mais, faute de pouvoir obtenir en quantités finies l'équation capillaire, il faut recourir à des méthodes approchées pour obtenir h.

Quand le tube est fort étroit, la méthode est simple; soit v le volume du liquide soulevé, on peut toujours écrire

$$2\pi r F = v \rho g.$$

Le volume v se compose de deux parties : l'une est un cylindre compris entre le niveau extérieur du liquide prolongé et le plan horizontal tangent à la surface capillaire; cette partie a toujours pour mesure $\pi r^2 h$; l'autre partie comprise entre le plan tangent et la surface capillaire est un ménisque d'autant plus petit que le tube est plus étroit. Dans le cas où il devient négligeable on a seulement,

$$2\pi r F = \pi r^2 h \rho g,$$

d'où

$$h = \frac{2F}{r \rho g},$$

et pour ces tubes l'élévation est en raison inverse du rayon.

Mais dès que le ménisque n'est plus négligeable, le résultat précédent n'est plus suffisamment exact et l'on a cherché une approximation plus grande.

Pour évaluer ce ménisque, Laplace remarque que la courbe capillaire dans les tubes étroits doit bien peu différer d'un cercle tangent au plan horizontal sur l'axe du tube, et faisant avec ses parois un angle ω; par conséquent, d'un demi-cercle quand l'angle ω est nul, quand le liquide mouille les parois et leur est tangent; le ménisque s'évalue donc comme étant la différence entre un cylindre et une portion de sphère, et en particulier quand $\omega = 0$, le mé-

nisque est la différence entre un cylindre de hauteur r et une demi-sphère de rayon r,

$$\pi r^3 - \frac{2}{3}\pi r^3.$$

En égalant la force soulevante au poids soulevé, on a donc

$$2\pi r F = \left(\pi r^2 h + \pi r^3 - \frac{2}{3}\pi r^3\right)\rho g,$$

ou

$$\frac{2F}{\rho g}\cdot\frac{1}{r} = h + \frac{r}{3},$$

ou encore

$$hr = \frac{2F}{\rho g} - \frac{r^2}{3}.$$

On voit donc que le produit hr n'est pas constant, il augmente à mesure que r diminue, et la loi de l'ascension en raison inverse des rayons ne commence à se vérifier que pour des rayons très-petits dont le carré est négligeable.

Deux autres méthodes d'approximation ont été proposées pour calculer l'élévation capillaire dans des tubes étroits.

Poisson essaya de perfectionner la méthode de Laplace en ajoutant à l'équation du cercle une variable qu'il chercha à déterminer de manière que le cercle ainsi modifié ressemblât davantage à la courbe capillaire véritable. Dans le cas où le liquide mouille le tube, il trouva la formule

$$h = \frac{a^2}{r} - \frac{r}{3} + \frac{r^3}{3a^2}(\log 4 - 1)\ (*).$$

D'une autre part, un physicien allemand, M. Hagen (**), eut l'idée de substituer au cercle de Laplace une ellipse. On est conduit à cette idée par l'observation, car si dans des tubes très-étroits la hauteur du ménisque est sensiblement égale au rayon du tube, dans des tubes un peu plus

(*) Nouvelle théorie de l'action capillaire, page 112.
(**) Académie de Berlin, année 1845.

larges il est manifeste que cette hauteur devient plus petite et qu'alors la courbe ressemble moins à un cercle qu'à une ellipse dont le grand axe serait horizontal. Je vais développer ici cette nouvelle méthode d'approximation, en suivant cependant une marche différente de celle du savant allemand.

Je prends pour axes des coordonnées l'axe du tube et une horizontale menée par le point où l'axe rencontre la courbe. J'appelle y l'ordonnée verticale et t l'abscisse horizontale ; l'équation d'une ellipse passant par l'origine et ayant un axe vertical est

$$(1) \qquad y = \alpha - \sqrt{\alpha^2 - m^2 t^2},$$

je ne conserve que le signe — du radical pour ne représenter que la demi-ellipse inférieure.

Je détermine les α et m de manière à satisfaire à deux des conditions auxquelles la courbe capillaire satisfait : 1° à faire avec la paroi un angle ω ; 2° à avoir à l'origine des coordonnées un rayon de courbure b soumis à la condition $h = \frac{a^2}{b}$; l'angle de la tangente au point t avec la verticale a pour cotangente $\frac{dy}{dt} = \frac{m^2 t}{\sqrt{\alpha^2 - m^2 t^2}}$, il faut donc pour la première condition

$$(2) \qquad \cot \omega = \frac{m^2 r}{\sqrt{\alpha - m^2 r^2}},$$

le rayon de courbure de l'ellipse en un point t a pour carré

$$\frac{\left(\frac{dy^2}{dt^2} + 1\right)^3}{\left(\frac{d^2 y}{dt^2}\right)^2}$$

et à l'origine, où $\frac{dy}{dt} = 0$, ce carré devient $\frac{1}{\left(\frac{d^2 y}{dt^2}\right)^2}$, et par

suite le rayon de courbure $= \frac{1}{\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)} = \frac{\alpha}{m^2}$. La seconde co-
dition sera donc

(3) $$\frac{\alpha}{m^2} = \frac{a^2}{h}.$$

Enfin, il faut toujours que la force soulevante $2\pi r F$ s
égale au poids soulevé

$$\frac{2\pi r F}{\rho g} = \pi r^2 h + \int_0^r 2\pi t y dt,$$

car cette intégrale représente le volume du ménisque. I
remplaçant y par sa valeur, cette intégrale devient

$$2\pi \int_0^r \left(\alpha t - t\sqrt{\alpha^2 - m^2 t^2}\right) dt = 2\pi \left[\frac{\alpha t^2}{2} + \left(\frac{\alpha^2 - m^2 t^2}{3 m^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right.$$

$$= \left[\frac{\alpha r^2}{2} + \frac{(\alpha^2 - m^2 r^2)^{\frac{3}{2}}}{3 m^2} - \frac{\alpha^3}{3 m^2}\right] 2\pi.$$

Enfin, si l'on remarque que, d'après ce qui a été dit, on

$$\frac{2F}{\rho g} = a^2 \cos\omega,$$

on aura pour déterminer h, dans cette méthode d'appro:
mation, les équations suivantes :

(2) $$\cot\omega = \frac{m^2 r}{\sqrt{\alpha^2 - m^2 r^2}},$$

(3) $$\frac{\alpha}{m^2} = \frac{a^2}{h},$$

(4) $$a^2 r \cos\omega = r^2 h + \left[\frac{\alpha r^2}{2} + \frac{(\alpha^2 - m^2 r^2)^{\frac{3}{2}}}{3 m^2} - \frac{\alpha^3}{3 m^2}\right] 2.$$

Quand ω et a^2 seront connus, ces trois équations su
ront pour éliminer m et α, et faire connaître h.

En particulier, si $\omega = 0$, ce qui est le cas des liquides

ouillent les tubes et leur sont tangents, on a par le n° 2,

$$a^2 = m^2 r^2 \quad \text{ou} \quad x = mr;$$

équation (3) devient

$$\frac{r}{m} = \frac{a^2}{h}$$

ou

$$m = \frac{rh}{a^2},$$

et par suite

$$\alpha = \frac{r^2 h}{a^2},$$

et en substituant dans la dernière,

$$a^2 r = r^2 h + \frac{r^4 h}{a^2} - \frac{2 r^4 h}{3 a^2} = r^2 h + \frac{r^4 h}{3 a^2},$$

$$a^2 = rh + \frac{r^3 h}{3 a^2}, \quad h = \frac{3 a^4}{3 a^2 r + r^3}.$$

α est le demi petit axe de l'ellipse, de sorte que cette méthode donnerait pour ce demi petit axe ou la hauteur du ménisque

$$\alpha = \frac{r^2}{a^2} \cdot \frac{3 a^4}{3 a^2 r + r^3} = \frac{3 a^2 r}{3 a^2 + r^2}.$$

Pour vérifier la théorie par l'expérience, je citerai d'abord deux observations de Gay-Lussac, rapportées dans la *Mécanique céleste* de Laplace, puis ensuite plusieurs autres faites par moi-même; je les calculerai par les trois méthodes d'approximation exposées; je mettrai en regard, sous forme de tableaux, les hauteurs calculées et les hauteurs mesurées; enfin, j'expliquerai avec détail la marche que j'ai suivie pour obtenir ces résultats.

Gay-Lussac a trouvé

Rayon du tube.	Élévation de l'eau dans le verre.	Température.
mm	mm	mm
$r = 0,647$	23,163	8,5
$r = 0,9519$	15,586	»

de mon côté j'ai trouvé

Rayon du tube.	Elévation de l'eau dans le verre.	Température.
mm	mm	
$r = 0{,}620$	$h = 24{,}48$	0°
Même tube.	$h = 23{,}68$	20°
$r = 2{,}627$	$h = 4{,}977$	11°
$r = 4{,}639$	$h = 2{,}163$	8°

Ces mesures réduites à 8°,5 deviennent (*) :

$r = 0{,}620$	$h = 24{,}14$
$r = 2{,}627$	$h = 4{,}998$
$r = 4{,}639$	$h = 2{,}161$

Calcul des expériences; approximation par l'ellipse en posant $a^2 = 15^{mm}{,}11$.

	Calcul.	Observation.	Différences.
mm	mm	mm	mm
$r = 0{,}620$	$h = 24{,}166$	24,14	+ 0,026
$r = 0{,}647$	$h = 23{,}140$	23,163	— 0,023
$r = 0{,}9519$	$h = 15{,}562$	15,586	— 0,024
$r = 2{,}627$	$h = 4{,}992$	4,998	— 0,006
$r = 4{,}639$	$h = 2{,}209$	2,161	+ 0,048

Approximation par le cercle. — Méthode de Laplace.

$$h = \frac{a^2}{r} - \frac{1}{3}r, \quad a^2 = 15{,}11.$$

	Calcul.	Observation.	Différences.
mm	mm	mm	mm
$r = 0{,}620$	$h = 24{,}164$	24,14	+ 0,024
$r = 0{,}647$	$h = 23{,}138$	23,163	— 0,025
$r = 0{,}9519$	$h = 15{,}556$	15,586	— 0,030
$r = 2{,}627$	$h = 4{,}876$	4,998	— 0,122
$r = 4{,}639$	$h = 1{,}711$	2,161	— 0,450

(*) Pour faire cette réduction, je remarque que les deux expériences faites à 0 et à 20 degrés donnent un abaissement de 0,04 par degré ; et j'admets que dans les autres tubes la diminution par degré est proportionnelle sensiblement à la hauteur que l'on veut corriger.

Approximation par le cercle modifié. — Méthode de Poisson.

$$h = \frac{a^2}{r} - \frac{1}{3} r + 0,00852, \qquad r^3 a^2 = 15,11.$$

mm	mm	mm	mm
$r = 0,620$	$h = 24,166$	24,14	+ 0,026
$r = 0,647$	$h = 23,140$	23,163	− 0,023
$r = 0,9519$	$h = 15,563$	15,586	− 0,023
$r = 2,627$	$h = 5,030$	4,998	+ 0,032
$r = 4,639$	$h = 2,561$	2,161	+ 0,400

L'accord du calcul avec l'observation offre une vérification de la théorie dans son application à l'ascension de l'eau dans les tubes étroits et montre en même temps que des trois méthodes d'approximation celle où l'on suppose la courbe capillaire à peu près elliptique est la préférable, et que l'on peut s'en servir sans erreur sensible pour des diamètres inférieurs à 9 millimètres.

Je passe aux détails sur la marche que j'ai suivie pour faire mes expériences.

Je mesurais les diamètres des tubes par la méthode de Gay-Lussac, en introduisant dedans une colonne de mercure dont je prenais la longueur l avec une machine à diviser, et le poids P avec la balance; puis j'écrivais $P = \pi r^2 l d$, d étant le poids spécifique du mercure; dans l'évaluation de l, je remplaçais les deux ménisques qui terminaient la colonne par les longueurs des cylindres équivalents en volume, calculés d'après la table publiée par M. Danger. Pour donner une idée de la précision de cette méthode, je citerai deux déterminations faites sur le même tube dont l'une m'a donné $r = 0,6196$ et l'autre $r = 0,6199$. C'est le tube inscrit dans les tableaux comme ayant un rayon 0,62; pour des tubes plus larges, je me suis quelquefois servi d'eau au lieu de mercure; alors je fermais le tube par un bout, j'y versais de l'eau et le pesais, puis je le dressais verticalement devant

un cathétomètre, visais la partie inférieure du ménisque creux, ajoutais une certaine quantité d'eau et visais la partie inférieure du nouveau ménisque. La longueur ainsi obtenue était bien celle d'un cylindre équivalent à la colonne liquide, le creux de l'un des ménisques compensant la convexité de l'autre. Alors je pesais de nouveau le tube et achevais le calcul comme ci-dessus. Il est superflu de dire que j'introduisais dans ce calcul la densité de l'eau ou du mercure relative à la température à laquelle j'opérais. J'ai trouvé ainsi dans deux opérations différentes faites sur un même tube, $r = 2,626$, $r = 2,628$; j'ai inscrit dans les tableaux $r = 2,627$; j'ajouterai que ces mesures étaient prises vers la partie du tube où s'arrêtait ensuite le liquide soulevé dans les expériences sur l'ascension capillaire, et que les tubes étaient sensiblement cylindriques.

La disposition du tube qui m'a paru la meilleure pour l'observation des phénomènes est la suivante : je prenais un trépied à vis calantes, percé d'une ouverture en son milieu; dans cette ouverture j'assujettissais le tube avec un bouchon, je m'assurais de la verticalité en alignant son axe avec deux fils à plomb, tels que les deux plans formés par le tube et ces fils fissent entre eux un angle assez grand, voisin d'un droit par exemple; puis sous le tube je plaçais une soucoupe pleine d'eau au point que cette eau s'élevait au-dessus des bords de la soucoupe, comme on sait que cela est possible quand on évite l'agitation. Il fallait alors viser successivement la surface de l'eau dans la soucoupe, et la partie inférieure du ménisque dans le tube. Je descendais une pointe jusques auprès de cette surface de l'eau dans la soucoupe; avec la lunette horizontale du cathétomètre, je visais successivement cette pointe et son image, et la position moyenne de la lunette me donnait exactement le niveau de l'eau extérieure au tube. Avant d'employer cette méthode, que je crois très-précise, pour m'aider à trouver le niveau de

l'eau, je mettais sur elle quelques poussières flottantes; je me suis assuré par une expérience comparative que ces premiers résultats ne différaient pas des autres. Je visais ensuite la partie inférieure du ménisque. Je me suis assuré sur plusieurs des tubes employés qu'il n'y avait pas d'erreur sensible de réfraction dans cette mesure. Il est bon de s'arranger de manière à pouvoir viser la pointe et le ménisque sans allonger la lunette, parce qu'en l'allongeant on peut produire un léger déplacement dans l'axe optique, si celui-ci ne coïncide pas exactement avec l'axe commun des deux cylindres porte-oculaire et porte-objectif.

Il est de la plus haute importance que les tubes soient très-propres, et ce n'est pas une des moindres difficultés de ces recherches que de les obtenir dans un état convenable; j'y arrivais en les lavant successivement à l'acide chlorhydrique, à la potasse et à l'eau; ou bien à l'éther, à l'alcool, à l'eau; quelquefois seulement à l'alcool et à l'eau. On peut croire que les différentes conditions auxquelles il faut satisfaire sont bien remplies quand on arrive à des séries de mesures très-concordantes. Ainsi l'élévation 2,163, correspondant au rayon 4,639, est la moyenne de six mesures comprises entre 2,155 et 2,180. De même l'élévation 4,977, correspondant au rayon 2,627, est la moyenne de cinq mesures comprises entre 4,965 et 4,995.

Avec la constante $a^2 = 15,11$ et la formule d'approximation elliptique, on trouve que dans un tube dont le diamètre est de 1 millimètre, l'élévation capillaire est de $30^{mm},05$ à $8^{\circ},5$.

Section III. — *Tubes extrêmement fins.*

Les raisonnements exposés à la page 395 font voir que si le rayon d'activité moléculaire n'était pas tout à fait négligeable par rapport au rayon du tube que l'on emploie,

l'élévation capillaire dans ce tube serait autre que celle que l'on calcule dans l'hypothèse ordinaire. On conçoit donc l'intérêt qui s'attache à l'étude des tubes fins pour savoir si l'on peut trouver avec certitude des grandeurs comparables au rayon d'activité moléculaire. Ces considérations justifieront les soins minutieux que j'ai mis à étudier les deux tubes dont je me suis servi, dont l'un avait un rayon de $0^{mm},201$ et l'autre un rayon de $0^{mm},074$; mais je suis arrivé à cette conséquence, que la théorie ordinaire s'applique encore très-bien à ces petits tubes, et que par suite le rayon d'activité moléculaire est encore tout à fait négligeable devant une longueur de $0^{mm},074$ et même devant une longueur de $0^{mm},06$.

DÉTAILS RELATIFS A L'ÉTUDE DES TUBES.

1°. *Sont-ils cylindriques, ou, s'ils sont coniques, quel est l'angle au sommet du cône?*

En faisant glisser une bulle de mercure dans le tube et mesurant sa longueur aux différentes places qu'elle occupe, on peut avoir les rapports entre les grandeurs des rayons correspondant aux milieux des diverses positions de la bulle. Ces rapports sont les racines carrées des rapports inverses de la longueur.

Lors donc que l'on aura mesuré par des pesées la grandeur du rayon du tube en un certain point, on aura les rayons pour les autres points; et si l'on divise la différence de deux rayons par la distance des points auxquels ils répondent, on aura la tangente du demi-angle au sommet du cône. J'ai trouvé que pour le tube de rayon $r = 0,201$ le demi-angle au sommet était environ 11 secondes, et pour l'autre environ $3\frac{1}{2}$ secondes.

2°. *Comment faut-il modifier la théorie pour l'appliquer à des tubes coniques ?*

Je supposerai encore que le liquide se termine par une courbe sensiblement circulaire AMB tangente aux parois du

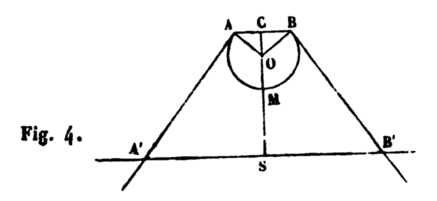


Fig. 4.

tube. La hauteur MS au-dessus du niveau du liquide sera donnée par la relation

$$z = \frac{a^2}{2}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'}\right),$$

qui devient ici

$$z = \frac{a^2}{b},$$

b étant le rayon du cercle. Mais ce qui différencie ce cas du cas ordinaire du tube cylindrique, c'est que *b*, le rayon du cercle AMB, n'est pas le demi-diamètre AC du tube au point A, mais bien $\frac{AC}{\cos CAO}$. Aussi la formule approchée

$$h = \frac{a^2}{r}$$

devient

$$h = \frac{a^2}{r} \cos CAO.$$

CAO est le demi-angle au sommet du cône. Son cosinus est trop voisin de l'unité dans le cas des deux tubes cités pour modifier en aucune manière les résultats de la théorie appliquée aux tubes cylindriques.

3°. *Comment mesurer un rayon du tube lorsqu'il est conique au lieu d'être cylindrique?*

Je prenais une longue bulle de mercure, afin qu'elle eût un poids sensible; ainsi dans le tube le plus étroit, j'ai pesé une colonne de mercure de $474^{mm},03$ dont le poids n'était que $0^{gr},1077$; par l'étude préalable du tube, je connaissais le rapport des rayons aux deux bouts de cette colonne, soient R le rayon de la grande base, r celui de la petite et $R = mr$. m est connu.

Soient H la distance inconnue du sommet du cône au centre de la grande base, h la distance du même sommet au centre de la petite base; $H - h$ est connue, c'est la longueur de la colonne de mercure. Le volume est $\pi \left(\frac{R^2 H - r^2 h}{3}\right)$ égal, comme l'on sait, à $\frac{\pi}{3}(H - h)(R^2 + Rr + r^2)$; et à cause de $R = mr$, ce volume est $\frac{\pi}{3}(H - h)(m^2 + m + 1)\,r^2$; en le multipliant par le poids spécifique du mercure et l'égalant au poids de la colonne, on aura une équation qui donnera r; et puisque l'étude du tube a fait connaître les rapports des grandeurs des rayons correspondant à ses différents points, on aura le rayon relatif au point où s'élève l'eau dans les mesures capillaires. J'ai trouvé ainsi pour l'un des tubes fins $r = 0^{mm},201$ et pour l'autre $r = 0^{mm},074$.

4°. *Comment reconnaître si la section perpendiculaire à l'axe de ces petits tubes est circulaire ou elliptique, et dans ce dernier cas comment mesurer le rapport des axes de l'ellipse?*

J'ai détaché un petit tronçon de quelques millimètres à l'un des bouts du tube que j'étudiais; je l'ai placé sur le porte-objet d'un microscope en m'efforçant de disposer l'axe de ce tronçon en prolongement de l'axe du microscope; je regardais à travers l'instrument l'image du canal intérieur du

tronçon; je reconnus qu'elle n'était pas circulaire. Je la supposais dès lors elliptique et cherchais à en mesurer le grand et le petit axe. Pour cela, je me servais d'une chambre claire avec laquelle je voyais à la fois et par le même œil l'image du canal grossi par l'instrument et une feuille de papier posée sur la table où j'opérais. Avec les pointes d'un compas, je prenais sur cette feuille la plus grande et la plus petite dimension de l'image, et je divisais l'une par l'autre afin d'obtenir le rapport des axes.

Pour avoir plus de précision, je tournais le tronçon sur son axe de un, deux, trois quarts de cercle, puis je répétais; les mesures obtenues ainsi dans une rotation entière étaient sensiblement les mêmes; j'en prenais la moyenne; autrement, je changeais la disposition jusqu'à obtenir des résultats bien concordants.

L'objet était éclairé par de la lumière des nuées renvoyée au moyen d'un miroir inférieur. On conçoit que si l'axe du tronçon était bien en prolongement de celui du microscope un même rayon de lumière pouvait parcourir les deux axes et par suite l'ouverture du canal devait paraître claire. Je tachais donc d'arriver à la position où l'image avait le plus de clarté.

Enfin, il faut remarquer que c'était bien la section droite du tube que je mesurais, lors même que le plan qui terminait le petit tronçon n'était pas rigoureusement perpendiculaire à son axe. Car si l'on imagine un cylindre droit d'une longueur finie et un œil placé très-loin sur son axe prolongé, il est clair que pour cet œil toutes les sections droites ou obliques du cylindre se projetteront sur sa base. Or ici je mesurais précisément la projection de l'image de l'ouverture du canal sur un papier sensiblement perpendiculaire à son axe; les rayons qui contribuent à faire l'image dans ces instruments font toujours de très-petits angles avec l'axe; par suite, je me trouvais à fort peu près dans la condition que je viens d'indiquer.

J'ai trouvé ainsi qu'à l'un des bouts du plus gros des deux tubes fins, le rapport des deux axes était 1, 183; ayant opéré de même à l'autre bout, j'ai trouvé 1, 146, ainsi vers le milieu du tube ce rapport devait être 1, 164.

Avant d'employer la chambre claire, je m'étais servi d'un autre microscope qui n'en avait pas, et alors je regardais avec un œil l'image dans l'instrument, et avec l'autre une feuille de papier placée sur la table. L'image paraît encore se projeter sur le papier et l'on peut encore en prendre les dimensions avec les pointes d'un compas. J'avais trouvé pour les deux rapports 1, 176 et 1, 152, nombres bien peu différents des précédents et qui donnent exactement la même moyenne. Ainsi la section du tube vers le lieu où s'élevait l'eau dans les phénomènes capillaires peut être regardée comme une ellipse dont les axes ont pour rapport 1, 164.

Pour le tube le plus étroit, j'ai trouvé pour rapport des axes 1, 152 à un bout, et 1, 148 à l'autre; par conséquent, je puis admettre 1, 150 vers le milieu.

Enfin, j'ai voulu me rendre compte de l'exactitude de ces observations faites au microscope, et pour cela je l'ai employé à chercher la valeur absolue des diamètres que j'avais trouvés par des pesées de mercure et j'ai comparé les résultats. En mettant sur le porte-objet du microscope un micromètre contenant 50 divisions dans 1 millimètre, et prenant entre les pointes d'un compas la grandeur de l'image d'une dizaine de ces divisions, je pus avoir le grossissement avec lequel j'opérais et par suite la grandeur des diamètres. J'ai trouvé ainsi pour les demi-axes de l'ellipse, à l'extrémité la plus large de l'un des tubes fins, $0^{mm},235$ et $0^{mm},199$ dont la moyenne géométrique est $0^{mm},216$. Or, à environ 270 millimètres de cette extrémité, le rayon mesuré par des pesées était $0^{mm},201$ et l'axe du tube faisait un angle d'à peu près 11 secondes avec l'arête. La quantité à ajouter à 0, 201, pour avoir le rayon à l'extrémité, est donc $270 \times \tang 11'' = 0,014$; ainsi le rayon conclu des pesées

du mercure et de l'étude du tube, en y faisant glisser une bulle de mercure, est donc 0,215, tandis que par la mesure au microscope il est 0,216.

Pour le tube le plus fin, j'ai trouvé à l'extrémité la plus étroite les deux demi-axes 0,073 et 0,063 dont la moyenne géométrique est 0,068; la pesée au mercure m'avait donné 0,074 à une distance d'environ 415 millimètres du point où le microscope indiquait 0,068; l'angle de l'arête avec l'axe étant ici à peu près $3'',5$; la quantité à retrancher de 0,074, pour avoir le rayon à l'extrémité, est $415 \times \tang 3'',5 = 0,007$. Ce rayon déduit de l'étude du tube par le mercure est donc 0,067, là où le microscope donne 0,068; deux méthodes aussi dissemblables donnent donc des résultats qui ne diffèrent pas de plus de 1 millième de millimètre, on peut les considérer dès lors comme se servant réciproquement de contrôle.

5°. *Comment appliquer la théorie aux tubes fins dont la base est une ellipse?*

D'après ce que j'ai démontré au n° 2 de cette section, je puis, pour faire la théorie de ces tubes, les considérer comme des cylindres droits, seulement ce sont des cylindres à base elliptique.

J'écrirai encore que la force soulevante égale le poids du liquide soulevé; j'évalue d'abord ce poids; soient α et β les demi-axes de l'ellipse, sa surface est $\pi\alpha\beta$, que j'écrirai πr^2 en posant $\alpha\beta = r^2$; soit h la hauteur du liquide soulevé jusqu'à la partie inférieure du ménisque, et ρg le poids spécifique, $\pi r^2 h \rho g$ sera le poids du liquide soulevé non compris le ménisque. Quant au volume de celui-ci, il est sensiblement négligeable dans ces tubes; ce sera une approximation de l'évaluer, comme Laplace, dans les tubes circulaires et de l'égaler à $\frac{1}{3}\pi r^3$. Le poids total soulevé sera donc

$$\left(\pi r^2 h + \frac{1}{3}\pi r^3\right)\rho g.$$

Soit toujours F la force verticale soulevante rapportée à l'unité de longueur du contour, et c le périmètre de l'ellipse, la force totale sera Fc et l'on aura

$$Fc = \left(\pi r^2 h + \frac{1}{3}\pi r^3\right)\rho g,$$

il faut remplacer c par sa valeur; α étant le demi grand axe de l'ellipse de base et e l'excentricité,

$$c = 2\pi\alpha\left(1 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot e^2 - \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{4}\cdot\frac{3}{4}e^4 - \frac{1.1.1.3.3.5}{2.2.4.4.6.6}e^6 - \ldots\right).$$

Je poserai pour abréger $c = 2\pi\alpha S$, et alors

$$2\pi\alpha FS = (\pi r^2 h + \frac{1}{3}\pi r^3)\rho g,$$

$$\frac{2F}{\rho g}\cdot\frac{\alpha S}{r^2} = h + \frac{1}{3}r$$

ou

$$a^2 . \frac{\alpha S}{r^2} = h + \frac{1}{3}r,$$

en remplaçant $\frac{2F}{\rho g}$ par la constante a^2.

Dans le cas actuel, on connaît le rapport des demi-axes, soit $\frac{\beta}{\alpha} = m$; de m on déduit l'excentricité, car $m^2 = 1 - e^2$; d'un autre côté, on a

$$\alpha\beta = r^2 \quad \text{et} \quad \frac{\beta}{\alpha} = m,$$

donc

$$\alpha^2 m = r^2$$

$$\alpha = \frac{r}{\sqrt{m}} \quad \text{et} \quad \beta = r\sqrt{m},$$

et par suite

$$a^2 \frac{S}{r\sqrt{m}} = h + \frac{1}{3}r.$$

Cette équation montre, avant toute substitution numérique, que la hauteur soulevée dans un cylindre à base elliptique est un peu plus grande que dans un second cylindre

dont la base serait un cercle équivalent à l'ellipse du premier. En effet,

$$\sqrt{m} = (1 - e^2)^{\frac{1}{4}},$$

et en développant

$$= 1 - \frac{1}{4}e^2 - \frac{1.3}{2.4.4}e^4 - \frac{1.3.7}{2.3.4.4.4}e^6.$$

Les coefficients de e^4, de e^6 étant plus grands dans cette série que dans S, il s'ensuit que $\sqrt{m} < S$ et par suite $\frac{S}{\sqrt{m}} > 1$, ce qui démontre le théorème énoncé.

Application numérique de la formule aux deux tubes étudiés.

Pour le plus étroit

$$m = \frac{1}{1,15},$$

et par suite

$$e^2 = 1 - m^2 = 1 - \left(\frac{1}{1,15}\right)^2 = 0,243\,856.$$

Avec cette valeur de e^2, j'ai calculé la série S; j'ai trouvé pour la somme de ses quatre premiers termes négatifs, savoir les termes en e^2, e^4, e^6, e^8, 0,064072. En valeur absolue, cette quantité est plus petite que la somme de tous les termes négatifs; mais il est aisé d'avoir une valeur plus grande : en effet, j'ai trouvé pour le terme en e^8 0,000038; pour passer d'un terme au suivant, il faut multiplier par e^2 et par une fraction; donc la somme absolue de tous les termes à partir de celui qui contient e^8 et en l'y comprenant, est plus petite que $0,000038\,\frac{1}{1-e^2}$, que $\frac{0,000038}{1-0,244}$, que $\frac{0,000038}{0,756}$, que 0,000050. Ainsi la somme de tous les termes négatifs est comprise entre 0,064072 et 0,064084. Je la

supposerai 0,064078, et alors

$$S = 1 - 0{,}064078 = 0{,}935922, \quad \frac{S}{\sqrt{m}} = 1{,}00366,$$

et l'équation entre h et r devient

$$\frac{15{,}11}{r}\, 1{,}00366 = h + \frac{1}{3} r.$$

Je remplace $\frac{1}{3} r$ par $\frac{0{,}074}{3} = 0{,}025$ et j'ai finalement

$$\frac{15{,}11}{r}\, 1{,}00366 = h + 0{,}025.$$

Pour mesurer h, j'ai employé la méthode indiquée, qui s'est appliquée sans difficulté à ce tube très-fin; la partie inférieure de la concavité du ménisque se distinguait très-bien et le liquide restait suspendu sans autres variations que celles qui étaient dues aux changements de température; le tube est resté en expérience plus d'un mois; quelquefois j'ai aspiré le liquide par la partie supérieure, et après l'aspiration il redescendait lentement à son point d'équilibre; d'autres fois j'ajoutais de l'eau dans la soucoupe où plongeait la partie inférieure, afin de remplacer celle qui s'était évaporée, et le niveau supérieur remontait toujours au même point pour la même température. Celle-ci a varié dans la chambre où j'opérais de 4 à 16 degrés, ce qui m'a permis de prendre les hauteurs correspondantes et de les réunir par interpolation. J'ai trouvé par expérience

$$\begin{aligned} h = \overset{mm}{208{,}38} &\ \text{à}\ \ \overset{o}{5}, \\ 206{,}34 &\ \text{à}\ 10, \\ 203{,}81 &\ \text{à}\ 16{,}6, \end{aligned}$$

nombres dont j'ai déduit la formule

$$h = 210{,}27\,(1 - 0{,}00185\,t)$$

avec laquelle j'ai calculé, pour 8°,5, $h = 206{,}969$.

Pour comparer la théorie à l'observation, je cherche r au moyen de la formule

$$\frac{15,11}{r} \cdot 1,00366 = 206,969 + 0,025,$$

et je trouve $r = 0^{mm},0733$; l'expérience ayant donné 0,0740, la différence ne s'élève pas à $0^{mm},001$.

Pour le moins fin des deux tubes étroits,

$$m = \frac{1}{1,164},$$

et par suite

$$e^2 = 1 - m^2 = 0,261936;$$

avec cette valeur, j'ai trouvé pour la série

$$S = 0,069109 \quad \text{et} \quad \frac{S}{\sqrt{m}} = 1,0043;$$

alors la formule devient

$$\frac{15,11}{r} 1,0043 = h + \frac{1}{3} r = h + 0,067,$$

en mettant ici encore dans la correction si petite $\frac{1}{3} r$, le rayon trouvé par l'expérience.

J'ai pris huit mesures de la hauteur h à des températures variant de 13°,5 à 17 degrés.

mm		°
75,31	à	13,5
75,28	à	13,5
75,20	à	14,0
75,16	à	14,5
75,03	à	15,5
74,92	à	16,0
74,81	à	16,5
74,82	à	17,0

En prenant la différence entre la première et la dernière, on voit qu'elle est de $0^{mm},14$ par degré ; je me suis servi de

ce résultat pour ramener toutes ces hauteurs à 15 degrés; j'ai obtenu huit nombres compris entre 75,02 et 75,10, dont la moyenne est 75,075. J'ai ramené cette hauteur à 8°,5 par la formule déjà citée

$$H_t = H_0 (1 - 0,00185 t),$$

et j'ai eu ainsi 76,0016 pour hauteur à 8°,5; alors la formule devient

$$\frac{15,11}{r} 1,0043 = 76,0016 + 0,067,$$

laquelle donne $r = 0^{mm},1995$; l'expérience avait donné $0^{mm},201$, la différence n'est pas de deux millièmes de millimètre.

Quelque soin que j'aie mis dans l'étude de mes tubes, on conçoit que je ne puisse pas répondre de pareilles erreurs, et partant on peut dire que la théorie s'applique complétement à ces tubes si étroits. Je résume dans un tableau les résultats que je viens d'exposer.

Comparaison de la théorie et de l'expérience pour des tubes très-fins.

HAUTEURS observées à 8°,5.	RAYONS CORRESPONDANTS		DIFFÉRENCES.
	Observés.	Calculés.	
mm 76,0016	mm 0,201	mm 0,1995	mm + 0,0015
206,969	0,074	0,0733	+ 0,0007

Ces rayons sont, comme je l'ai dit, les moyens géométriques entre les demi-axes des ellipses.

Je ferai encore une remarque avant de quitter ce sujet: le rayon de courbure à l'extrémité du grand axe de l'ellipse est égal à la moitié du petit axe multiplié par le rapport

entre le petit et le grand axe. Ici ce sera donc $m\beta$: mais $\beta = r\sqrt{m}$; donc le rayon de courbure est $rm^{\frac{3}{2}}$, c'est-à-dire d'après les valeurs de r et m dans le plus étroit des deux tubes $0^{mm},06$; et puisque la théorie s'applique très-bien à ce petit tube, il faut conclure que le rayon de l'activité moléculaire est négligeable par rapport à $0^{mm},06$, c'est-à-dire par rapport à une quantité qui est elle-même considérée comme tout à fait négligeable dans beaucoup de mesures, même de précision.

Section IV. — *Etude du ménisque qui termine le liquide soulevé dans des tubes étroits et des tubes larges.*

Après m'être occupé dans les sections précédentes de l'ascension de l'eau dans des tubes étroits, j'étudierai spécialement dans celle-ci le ménisque qui la termine. J'appelle flèche du ménisque, la distance qui sépare le plan tangent à la surface courbe au point où elle est percée par l'axe, du plan passant par la ligne de contact du liquide et du tube. J'ai calculé et j'ai mesuré cette flèche dans des tubes étroits et dans des tubes larges; l'accord des résultats offre une vérification de la théorie appliquée à un phénomène différent des précédents et à des tubes dont le diamètre est assez considérable.

1°. *Calcul de la flèche.*

Pour les tubes étroits, j'ai remarqué, pages 398 et suivantes, que l'on pouvait regarder la section de la surface du liquide par un plan vertical passant par l'axe, comme se confondant à peu près avec une ellipse; et en partant de là, j'ai trouvé, page 401, pour la flèche l'expression $\frac{3a^2r}{3a^2+r^2}$ que je comparerai à l'expérience; ici encore je montrerai que cette approximation est préférable à celle de Laplace qui suppose la section circulaire et aussi à celle de Poisson.

Pour les tubes larges, la flèche a été calculée par Laplace (*), on peut écrire comme il suit les équations qui la font connaître :

$$c = \sqrt{2a^2 \sin^2 \frac{1}{2}(90 - \omega) + \frac{2\sqrt{2}\,a^3\left(1 - \cos^3 \frac{1}{2}(90 - \omega)\right)}{3r} + h^2},$$

h étant donnée par une autre équation

$$h = \frac{4\sqrt[4]{2a^2}\cdot\sqrt{\pi}\cdot\sin\frac{1}{2}(90 - \omega)}{1 + \cos\frac{1}{2}(90 - \omega)}\sqrt{r}\,e^{\left[2\cos\frac{1}{2}(90 - \omega) - 2 - \frac{r}{\sqrt{\frac{a^2}{2}}}\right]}.$$

ω est l'angle que le liquide fait avec la paroi du tube; il est nul dans le cas de l'eau et des liquides qui mouillent le verre, r est le rayon du tube, h l'élévation du liquide ou sa dépression comptée entre le niveau extérieur et le point où l'axe du tube perce la surface courbe; la flèche que l'on cherche est $c - h$.

La légère différence qui se remarque entre ces formules et celles que donne Poisson tient à la manière dont j'ai fait les approximations en les recalculant, mais ne m'autoriserait pas à reproduire ici avec détails une démonstration qui ne serait à proprement parler que la répétition de celle que l'on trouve dans la *Mécanique céleste* et dans la nouvelle théorie de l'action capillaire.

2°. *Mesure de la flèche.*

Je visais successivement avec la lunette du cathétomètre la partie inférieure de la concavité du ménisque, et la ligne de contact du liquide avec le tube, et je prenais la différence.

La ligne de contact, quand le tube est bien net, se détache comme une petite bande fine, qui semble séparée du reste du liquide par un intervalle rappelant celui qui, dans

(*) Poisson, n° 110, page 224.

les phénomènes de diffraction, sépare la première frange de l'ombre d'un écran. Pour savoir si, lorsque je visais le fond de la concavité, je n'avais pas à craindre quelque effet de réfraction produite par l'eau et le verre, j'ai descendu une pointe dans l'eau, un peu au-dessous de ce fond, je l'ai visée, puis j'ai enlevé le tube sans la toucher, et j'ai trouvé que son image dans la lunette n'avait pas été dérangée.

Pour observer le ménisque dans des tubes larges, je prenais une cloche renversée fermée par le bout inférieur, et j'y versais de l'eau ; tandis que les tubes étroits sur lesquels j'ai opéré étaient ouverts aux deux bouts et plongeaient dans l'eau par l'un d'eux. Afin de savoir si ces différentes manières d'opérer conduisaient au même résultat, j'ai mesuré le ménisque dans un tube moyen successivement fermé en bas comme une cloche, ou bien ouvert aux deux bouts et plongé par une extrémité, et je n'ai pas trouvé de différence.

J'ai pris un grand nombre de flèches du ménisque dans le tube de $0^{mm},620$ de rayon ; en opérant à des températures variant de zéro à 51 degrés, je n'ai pas aperçu de changement appréciable ; la moyenne de 20 mesures comprises entre $0^{mm},58$ et $0^{mm},60$ m'a donné $0^{mm},589$.

Avec le tube de $2^{mm},627$ de rayon, j'ai trouvé pour la flèche $2^{mm},218$, moyenne de 6 mesures comprises entre 2,20 et 2,23.

Avec le tube de $4^{mm},639$, j'ai trouvé $3^{mm},024$, moyenne de 12 mesures comprises entre 3,00 et 3,05.

Avec un tube de $5^{mm},96$ de rayon, j'ai trouvé pour la flèche $3^{mm},577$, moyenne de 8 mesures comprises entre 3,56 et 3,60.

Avec un tube de $7^{mm},83$ de rayon, j'ai trouvé pour flèche $3^{mm},858$, moyenne de 9 mesures comprises entre 3,84 et 3,88.

Enfin, avec un tube de $17^{mm},5$ de rayon, j'ai trouvé

pour flèche $4^{mm},126$, moyenne de 12 mesures comprises entre 4,09 et 4,15.

Les expériences relatives à ces trois derniers tubes furent faites à des températures comprises entre 8 et 12 degrés. Dans le tableau suivant, je les ai supposées à 10 degrés pour le calcul, après m'être assuré aussi qu'une différence de 2 degrés n'introduisait dans ces résultats que des changements insignifiants.

Tableau comparatif des valeurs de la flèche calculées et mesurées.

RAYONS des tubes.	FLÈCHE observée.	FLÈCHE CALCULÉE PAR LA FORMULE des tubes étroits.	FLÈCHE CALCULÉE PAR LA FORMULE des tubes larges.	DIFFÉRENCES des valeurs mesurées et calculées.
mm	mm	mm	mm	mm
0,620	0,589	0,617	"	— 0,028
2,627	2,218	2,280	"	— 0,062
4,639	3,024	3,145	"	"
5,960	3,577	"	3,644	— 0,067
7,830	3,858	"	3,854	+ 0,004
17,500	4,126	"	4,116	+ 0,010

L'accord des deux dernières expériences avec le calcul offre une vérification frappante de la théorie appliquée à la mesure de la flèche du ménisque dans les tubes larges.

La quatrième expérience montre que l'on peut considérer un tube comme large quand son rayon n'a pas moins de 6 millimètres, puisque pour un rayon de $5^{mm},96$ l'accord de l'expérience avec la formule des tubes larges est encore tolérable, mais commence cependant à laisser un peu à désirer.

Les deux premières expériences offrent la vérification de la formule des tubes étroits; la seconde fait voir que, relativement au calcul de la flèche, il ne faut plus considérer un tube comme étroit quand son rayon a notablement plus de $2^{mm},5$.

Pour les rayons compris entre 2,5 et 6, il faudrait calculer les flèches par la méthode des quadratures ; je n'ai pas fait ce calcul pour l'eau, mais je l'ai fait pour le mercure, comme je le dirai dans un des chapitres suivants.

Lorsque l'on essaye de calculer la flèche du ménisque par la formule d'approximation que Poisson a donnée pour les tubes minces, ou bien en supposant comme Laplace que dans ces tubes la surface concave se confond sensiblement avec une demi-sphère, on arrive à des résultats moins d'accord que les précédents avec l'expérience comme le montrent les tableaux suivants :

Approximation de Laplace : $c - h = r$.

r	Flèche observée.	Flèche calculée.	Différences.
0,620	0,589	0,620	— 0,031
2,627	2,218	2,627	— 0,409

Approximation de Poisson.

(Nouvelle théorie de l'action capillaire, pages 110 et 112.)

$c - h = r - \frac{r^3}{3a^2} \log 4.$ Le log. est néperien.

r	Flèche observée.	Flèche calculée	Différences.
0,620	0,589	0,613	— 0,024
2,627	2,218	2,073	+ 0,145

Section V. — *Mesure des gaz dans les cloches graduées sur la cuve à eau.*

Un des principaux usages de la théorie des phénomènes capillaires a été jusqu'ici le calcul de la dépression du mercure dans le baromètre ; Laplace a donné dans la *Connaissance des Temps pour l'année* 1812 une méthode au moyen de laquelle Bouvard a construit des tables de corrections, que plusieurs savants ont perfectionnées depuis.

Une autre application qui ne me paraît guère moins importante, et que je me propose de faire ici, est relative à la mesure des gaz dans des cloches graduées sur la cuve à

eau ou à mercure ; dans le cas de l'eau dont je m'occuperai d'abord, si l'on mesure au moyen des graduations le volume compris entre le sommet de la cloche et le plan tangent à la partie inférieure de la courbure du ménisque, ce volume est trop grand de tout l'espace contenu entre ce plan tangent, la surface courbe qui termine l'eau et les parois de la cloche. C'est cet espace que j'appellerai le volume du ménisque. Pour l'évaluer, je chercherai la longueur d'un cylindre équivalent qui aurait pour base la section du tube ; le quotient de cette longueur par celle d'une division du tube exprimera le nombre de ces divisions que le ménisque contient, et devra être retranché du volume total du gaz mesuré comme je l'ai indiqué.

Analyse. — On a vu, page 393, que le volume du liquide soulevé dans un tube par l'action capillaire était $a^2 \pi r \cos \omega$, ω étant l'angle de la surface liquide avec la paroi du tube, angle qui est nul dans le cas de l'eau. La partie de ce volume comprise entre le niveau extérieur et le plan horizontal tangent au ménisque est $\pi r^2 h$, h étant la hauteur soulevée ; donc le volume du ménisque est

$$\pi r(a^2 \cos \omega - rh).$$

Soit l la longueur d'un cylindre équivalent, on aura

$$\pi r^2 l = \pi r(a^2 \cos \omega - rh),$$

d'où

$$l = \frac{a^2 \cos \omega}{r} - h,$$

et dans le cas de l'eau en particulier,

$$l = \frac{a^2}{r} - h.$$

Je montrerai, dans le chapitre relatif au mercure, avec quelle précision cette formule est confirmée par l'expérience. Ici je l'emploierai seulement à calculer une table de corrections pour les mesures des gaz au contact de l'eau. Pour les rayons égaux à 4 millimètres ou plus petits, h est

calculée par la formule des petits tubes qui s'accorde très-bien avec l'expérience, comme on l'a vu page 402, même pour un rayon égal à $4^{mm},639$. Pour les rayons égaux ou supérieurs à 6 millimètres, *h* est calculée par la formule des tubes larges, qui commence à être applicable à partir de cette limite, d'après la remarque de la page 420 ; pour le rayon de 5 millimètres, j'ai calculé *h* par une moyenne entre les nombres relatifs à 4 et à 6. Les calculs ont été faits avec la valeur $a^2 = 15,124$ qui suppose la température de 8 degrés ; mais une différence de quelques degrés ne changerait rien aux résultats, en sorte que l'on peut employer cette table aux températures ordinaires des laboratoires. La première colonne contient les rayons des cloches depuis 1 jusqu'à 30 millimètres ; la seconde, les valeurs de *l*; la troisième, les flèches des ménisques, ou $c - h$; la quatrième contient les différences $c - h - l$ entre les nombres des deux précédentes.

r Rayons.	*l*	$c-h$ Flèches.	$c-h-l$
mm 1	0,326	0,978	0,652
2	0,613	1,786	1,173
3	0,834	2,426	1,592
4	0,986	2,853	1,867
5	1,224	3,252	2,028
6	1,462	3,651	2,189
7	1,365	3,773	2,408
8	1,299	3,876	2,577
9	1,244	3,957	2,713
10	1,193	4,018	2,825
11	1,142	4,061	2,919
12	1,091	4,090	2,999
13	1,041	4,108	3,067
14	0,992	4,118	3,126
15	0,945	4,122	3,177
20	0,744	4,101	3,357
25	0,603	4,067	3,464
30	0,504	4,039	3,535

L'expression $\frac{3a^2r}{3a^2+r^2}=c-h$ ne donne la flèche avec une approximation suffisante que pour des tubes dont le rayon ne dépasse pas $2^{mm},5$ (page 420), mais en la modifiant légèrement j'ai obtenu la formule empirique

$$c-h=\frac{3a^2r}{3a^2+r^2}-0,026\,r,$$

qui représente très-exactement les expériences relatives aux rayons $0^{mm},620$, $2^{mm},627$ et $4^{mm},639$, comme on peut le voir.

RAYONS.	FLÈCHE OBSERVÉE.	FLÈCHE CALCULÉE par la formule empirique.	DIFFÉRENCES
mm 0,620	mm 0,589	mm 0,601	mm — 0,012
2,627	2,218	2,212	+ 0,006
4,639	3,024	3,025	— 0,001

C'est avec cette formule que j'ai calculé la flèche $c-h$ pour les rayons de 4 millimètres et au-dessous; pour les rayons de 6 millimètres et au-dessus, j'ai employé la formule des tubes larges; et pour le rayon de 5 millimètres, j'ai pris une moyenne entre les flèches correspondantes à 4 et à 6.

La règle pratique pour se servir de la table qui précède est la suivante :

Mesurer d'abord le rayon de la cloche en millimètres et la longueur d'une de ses divisions que je suppose toutes égales; ensuite mesurer le volume du gaz en divisions, depuis le sommet de la cloche jusqu'au plan horizontal tangent au ménisque; chercher dans la table la valeur de l qui répond au rayon du tube, la diviser par la longueur d'une division du tube et retrancher le quotient du volume mesuré, comme il a été dit.

Si l'on trouvait plus commode de mesurer le volume du gaz jusqu'à la ligne de contact du ménisque avec le tube, alors la correction serait additive, et pour la faire il faudrait avoir recours à la dernière colonne intitulée $c - h - l$, y prendre le nombre correspondant au tube, le diviser par la longueur d'une division et ajouter le quotient au volume mesuré.

En comparant la deuxième colonne à la troisième, il se présente une remarque qui facilite encore la correction dont il s'agit. En effet, les nombres de la deuxième, pour des rayons inférieurs à 10 millimètres, sont sensiblement les tiers de ceux de la troisième; de sorte que l'on aura une correction approchée en regardant sur le tube combien la flèche du ménisque occupe de divisions et prenant le tiers de ce nombre pour le retrancher du volume mesuré jusqu'au plan tangent. L'erreur faite ainsi ne dépassera guère $\frac{1}{6}$ de la correction.

La formule calculée pour les tubes étroits, en supposant la surface capillaire elliptique, rend compte de cette relation qui est exacte dans le cas où cette formule l'est elle-même. En effet, d'après cette formule,

$$c - h = \frac{3a^2 r}{3a^2 + r^2}, \quad h = \frac{3a^2}{3a^2 + r^2} \times \frac{a^2}{r}, \quad l = \frac{a^2}{r} - h,$$

$$l = \frac{a^2}{r} - \frac{3a^2}{3a^2 + r^2} \times \frac{a^2}{r} = \frac{a^2}{r} \times \frac{r^2}{3a^2 + r^2} = \frac{a^2 r}{3a^2 + r^2} = \frac{c - h}{3}.$$

Afin de savoir si la table pouvait être appliquée au cas de l'eau en contact avec d'autres gaz que l'air, j'ai pris un tube dans lequel j'avais trouvé pour la flèche du ménisque qui terminait l'eau au contact de l'air, $3^{mm},77$, et j'ai mesuré dans ce même tube et à la même place la flèche du ménisque au contact de l'hydrogène et au contact de l'acide carbonique; j'ai trouvé $3^{mm},82$ dans le premier cas et $3^{mm},75$ dans le second; les différences entre ces valeurs et celle qui est relative au contact de l'air tombant dans les

limites des erreurs d'observation, peuvent être négligées, et par suite on peut appliquer la table aux gaz autres que l'air.

Quand on opère sur l'acide carbonique, on rencontre à mesurer la flèche du ménisque une difficulté qui tient à ce que l'eau dissout le gaz et s'élève dans le tube pendant l'expérience. Je visais la partie inférieure du ménisque, puis la partie supérieure, puis de nouveau la partie inférieure, et je retranchais de la deuxième hauteur la moyenne entre la première et la dernière.

CHAPITRE III.

Élévation de l'eau contre les lames de verre.

Je partagerai ce chapitre en trois sections; dans la première j'étudierai l'élévation de l'eau entre deux lames parallèles suffisamment rapprochées; dans la seconde, l'élévation de l'eau contre une lame; la troisième sera relative aux lames qui font angle et aux tubes coniques.

SECTION I. — *Élévation entre deux lames parallèles.*

Je rappellerai d'abord succinctement l'analyse si simple par laquelle Laplace a étudié ce phénomène lorsque les lames sont assez longues pour négliger ce qui se passe à leurs extrémités, et assez rapprochées pour que la courbe capillaire se confonde sensiblement avec un demi-cercle tangent aux deux lames.

Soient l leur longueur, d leur distance, h l'élévation de l'eau jusqu'au plan tangent horizontalement au ménisque; le liquide soulevé est formé d'un parallélipipède ldh accru d'un parallélipipède $\frac{ld^2}{2}$ et diminué d'un demi-cylindre $\pi l \frac{d^2}{4}$. La force soulevante par unité de longueur étant toujours F, la force totale est $2l$F en négligeant ce qui se

passe aux extrémités, et par suite

$$2lF = \rho g\left(ldh + \frac{ld^2}{2} - \pi\frac{ld^2}{4}\right)$$

ou

$$\frac{1}{d}\cdot\frac{2F}{\rho g} = h + (4-\pi)\frac{d}{8}$$

ou

$$\frac{1}{d}\cdot a^2 = h + (4-\pi)\frac{d}{8}.$$

On connait l'expérience par laquelle Gay-Lussac a vérifié cette formule; à la température de 16 degrés, il a trouvé $h = 13^{mm},574$ entre des lames dont l'écartement $d = 1^{mm},069$.

Pour calculer cette expérience, il faut remarquer que a^2, étant égal à 15,11 à la température de 8°,5 devient 14,895, à 16 degrés; en remplaçant d dans la correction $(4-\pi)\frac{d}{8}$ par sa valeur, on trouve 0,115, et par suite l'équation devient

$$\frac{14,895}{d} = h + 0,115 = 13,689,$$

d'où

$$d = \frac{14,895}{13,689} = 1,088;$$

la différence avec l'expérience qui a donné $d = 1^{mm},069$ n'est que $0^{mm},019$ et tombe dans les limites des erreurs de l'observation.

J'ai mesuré aussi l'ascension de l'eau entre des lames parallèles et trouvé des résultats tout à fait d'accord avec la théorie.

Je me suis servi de deux lames rectangulaires de 17 à 18 centimètres de long; je les ai séparées en plaçant aux quatre angles et perpendiculairement aux diagonales, quatre petits bouts de cuivre coupés l'un à la suite de l'autre dans un même fil, et en les serrant modérément sur

ces bouts avec des pinces à vis. J'ai étudié leur parallélisme et mesuré l'intervalle qui les séparait avec un cathétomètre. A cet effet, je plaçais leur système sur un support, de manière qu'elles fussent sensiblement horizontales et tournassent vers l'instrument un de leurs petits côtés. Ces petits côtés étaient verticaux quand je mesurais l'ascension de l'eau, horizontaux quand je mesurais ainsi l'intervalle des lames. J'ai répété cette mesure à différentes distances du bord qui était supérieur dans les expériences sur l'ascension de l'eau; j'ai trouvé :

		mm
A 3 centimètres de ce bord,	intervalle des lames.	0,80
A 5 centimètres de ce bord,	Id........	0,84
A $8\frac{1}{2}$ centimèt. de ce bord,	Id........	0,80

Ensuite j'ai retourné le système de manière à observer l'intervalle le long de l'autre petit côté, et j'ai trouvé :

	mm
A 3 centimètres du même bord..............	0,78
A 5 centimètres du même bord...............	0,84
A $8\frac{1}{2}$ centimèt. du même bord................	0,87

Ainsi à 3 centimètres du bord supérieur, l'intervalle des lames est égal à 0,79 tout du long d'une parallèle à ce bord; de même à 5, il est 0,84 tout du long d'une autre parallèle à ce bord; mais à $8\frac{1}{2}$ centimètres il y a une légère flexion d'un côté produite sans doute par le voisinage d'une des vis de pression; l'intervalle des deux lames n'y est plus rigoureusement le même tout du long d'une parallèle au bord supérieur, mais vers le milieu il est 0,835. Quand j'ai mesuré la hauteur de l'eau soulevée, le ménisque était à une distance du bord supérieur d'environ 5 centimètres, et par suite la distance des lames était de $0^{mm},84$.

Pour mesurer cette hauteur, je suspendais le système à une potence par un fil attaché aux deux vis supérieures; je m'assurais de sa verticalité en voyant si je pouvais aligner un fil à plomb sur l'intervalle des deux lames. J'avais eu

soin de laver ces lames à l'acide, puis à la potasse et à l'eau distillée; elles restaient complétement plongées dans l'eau pendant les jours où je n'opérais pas; je les soulevais en soulevant la potence quand je voulais opérer. Je visais alors avec le cathétomètre la partie inférieure du ménisque et la surface extérieure de l'eau, en m'y prenant comme je l'ai déjà dit. J'avais soin de n'opérer que lorsque le liquide se terminait par une ligne bien horizontale dans la plus grande partie de sa longueur: cette condition était réalisée assez ordinairement dans les premiers moments qui suivaient l'émersion des lames; mais après un temps plus ou moins long l'horizontalité de la limite s'altérait et la hauteur de l'eau s'abaissait; alors je replongeais les lames dans l'eau et les y laissais suffisamment, avant de faire une autre mesure.

J'ai trouvé ainsi à des températures comprises entre 7,5 et 10 degrés, les hauteurs 17,74, 17,76, 17,79, 17,86 dont la moyenne est 17,79, tandis que celle des températures est 8,75. En ramenant la hauteur à 8,5 par le calcul, on a 17,80 (*).

Pour contrôler la théorie, je cherche comme précédemment par la formule

$$\frac{a^2}{r} = h + (4 - \pi)\frac{d}{8},$$

quelle est la valeur de d qui correspond à cette hauteur; seulement, au lieu de considérer l'équation comme du second degré, je remplace dans la correction $\frac{d}{8}$ par

$$\frac{0,84}{8} = 0,105,$$

alors j'ai

$$\frac{15,11}{d} = 17,80 + 0,09 = 17,89,$$

(*) Depuis la rédaction de ce travail, j'ai trouvé à la température de 19°,5, une élévation de $16^{mm},47$ entre des lames dont la distance était $0^{mm},88$; et à la température de 25 degrés une élévation de $19^{mm},17$ avec une distance de $0^{mm},76$. Le calcul donne pour ces hauteurs et ces températures les distances 0,89 et 0,76. (*Comptes rendus*, tome XLV, page 225.)

d'où

$$d = \frac{15,11}{17,89} = 0,845;$$

la différence avec l'observation $0^{mm},84$ n'est que de 1 demi-centième de millimètre et tombe tout à fait dans les erreurs de mesure.

Ainsi l'ascension de l'eau entre les lames se fait exactement suivant la formule de Laplace.

Section II. — *Élévation de l'eau contre une lame.*

Laplace a encore montré avec quelle facilité la théorie de ce phénomène se déduit de la formule générale

$$z = \frac{a^2}{2} \cdot \frac{\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\left(1 + \frac{dz^2}{dt^2}\right)\frac{1}{t}}{\left(1 + \frac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}},$$

t peut être alors considéré comme ∞, et l'on a

$$z = \frac{a^2}{2} \frac{\frac{d^2z}{dt^2}}{\left(1 + \frac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}},$$

qui donne

$$zdz = \frac{a^2}{2} \frac{\frac{d^2z}{dt^2}dz}{\left(1 + \frac{dz^2}{dt^2}\right)^{\frac{3}{2}}};$$

et en intégrant

$$\frac{z^2}{2} + \text{const.} = -\frac{a^2}{2}\frac{1}{\sqrt{1 + \frac{dz^2}{dt^2}}};$$

loin de la lame on a à la fois

$$z = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dz}{dt} = 0.$$

d'où

$$\text{const.} = -\frac{a^2}{2}:$$

contre la lame

$$\frac{dz}{dt} = \infty,$$

d'où

$$\frac{z^2}{2} + \text{const.} = 0,$$

et à cause de la valeur de la constante $z^2 = a^2$, $z = a$. A la température de 8,5 on a vu que $a^2 = 15,11$ et par suite $a = 3^{mm},887$.

J'ai mesuré l'élévation de l'eau à l'extérieur d'une des lames employées dans les recherches de la section précédente. J'ai trouvé à des températures comprises entre 10 et 10,5 :

$$\left.\begin{array}{l}3,77\\3,83\\3,86\end{array}\right\} \text{soit } 3,820 \text{ à } 10,25.$$

Pour ramener cette mesure à 8,5, je remarque qu'à la température θ la valeur de a^2 devient

$$a^2\frac{1-0,00185.\theta}{1-0,00185.8,5},$$

ou sensiblement

$$a^2[1-0,00185(\theta-8,5)],$$

par suite l'élévation extérieure à θ^o est

$$a\sqrt{1-0,00185(\theta-8,5)} = a[1-0,000925(\theta-8,5)],$$

quand $\theta - 8,5$ est assez petit. On voit donc que pour ramener à 8,5 une élévation h observée à θ^o, il suffira de la diviser par $1 - 0,000925(\theta - 8,5)$; ou, ce qui est la même chose dans le cas de $\theta - 8,5$ assez petit, de la multiplier par $1 + 0,000925(\theta - 8,5)$, ce qui revient à ajouter à la hauteur $0,0036 \times (\theta - 8,5)$.

Ainsi corrigé, le nombre 3,820 devient, à $8^o,5$, 3,826.

J'ai fait une autre série de mesures après avoir nettoyé la lame de nouveau à l'acide et à l'alcool, et changé l'eau distillée, dont je me servais depuis quelque temps, et j'ai obtenu :

	Moyenne.
3,810 à 12,5	
3,823 à 12,5	3,809 à 12,5
3,795 à 12,5	

d'où 3,823 à 8°,5.

En faisant ces expériences, je me suis aperçu qu'ordinairement l'élévation de l'eau contre la lame diminuait un peu avec le temps comme si l'eau s'affaissait sur elle-même; en même temps la ligne horizontale qui la termine perd de sa netteté ou prend de légères ondulations. D'après cela, les mesures précédentes devraient être augmentées de la quantité dont l'eau a pu s'abaisser depuis l'instant où la lame est sortie de l'eau où j'avais soin de la laisser plongée afin de la conserver bien mouillée, jusqu'au moment où les observations ont pu être faites. Pour avoir cette correction, j'ai mesuré l'élévation de l'eau à des époques différentes après l'émersion de la lame, comme on le voit dans le tableau suivant :

		Emersion.	o heure.	Température.
Elévation....	3mm,815	à	0h 4′ 30″	»
	3,795	à	0.9	12,5
	3,720	à	0.32	»
	3,685	à	1.21	»

Les deux premières montrant un abaissement de 0,02 en 4′ 30″, j'en conclus que l'élévation devait être à l'instant de l'émersion 3mm,835; en la ramenant à 8°,5 elle devient 3mm,849. La différence avec l'élévation théorique, qui n'est plus que de 0mm,038, tombe dans les limites des erreurs d'observation et doit être surtout attribuée à la difficulté qu'il y a de bien reconnaître le point où se termine le liquide tangent au verre.

Section III. — *Tubes coniques ou lames faisant un angle.*

J'ai montré, page 407, que l'élévation dans un tube conique ayant pour demi-angle au sommet β, était donnée par la formule

$$h = \frac{a^2}{r} \cos\beta,$$

quand β est assez petit pour que l'on puisse supposer que la courbe capillaire se confond sensiblement, dans toute son étendue, avec le cercle osculateur au point où elle est coupée par l'axe. Dans ces mêmes conditions, cette formule s'appliquerait aux lames faisant un angle 2β en remplaçant le rayon du tube r par la distance d des lames au point où le liquide s'arrête.

Je me propose de discuter ici les conséquences de cette expression; je parlerai comme s'il s'agissait de tubes.

Problème. — On donne un tube conique d'angle au sommet 2β, on donne de plus le rayon R de la section de ce tube plongé dans l'eau par la surface de l'eau prolongée, on demande l'élévation h de l'eau dans ce tube; le tube est ouvert aux deux bouts.

Soient r le rayon du tube au point où le liquide s'arrêtera et h la hauteur de ce liquide; $\left(\frac{R-r}{h}\right) = \tang\beta$, de plus $h = \frac{a^2}{r}\cos\beta$; ces deux équations donneront r et h. Je cherche h en substituant dans la première la valeur de r déduite de la seconde,

$$\frac{R}{h} - \frac{a^2\cos\beta}{h^2} = \tang\beta,$$

$$h^2 \tang\beta - Rh + a^2\cos\beta = 0,$$

$$h = \frac{R}{2\tang\beta} \pm \sqrt{\frac{R^2}{4\tang^2\beta} - \frac{a^2\cos\beta}{\tang\beta}};$$

h sera imaginaire si $R^2 < 4a^2\sin\beta$; mais si $R^2 > 4a^2\sin\beta$,

h aura deux valeurs réelles et positives, par conséquent acceptables toutes les deux, ce qui est un cas assez rare dans les problèmes de physique.

1°. Si h est imaginaire, le liquide ne s'arrêtera pas dans le tube, il montera jusqu'au haut; cela se présente souvent dans les tubes coniques, et la théorie précédente permet de définir la condition de ce phénomène; il suffit d'enfoncer le tube dans l'eau par le bout large jusqu'à ce que le rayon de la section du tube par le niveau de l'eau soit plus petit que $2a\sqrt{\sin\beta}$.

2°. Si h n'est pas imaginaire, il y a deux solutions. Mais il est remarquable que la plus petite valeur de h correspond à un équilibre stable. Cela se voit très-aisément par une construction géométrique.

Soient AB l'axe du tube et AC le niveau horizontal du liquide dans le vase dans lequel on plonge le tube. Soit BC une arête du tube, $CBA = \beta$, $CA = R$.

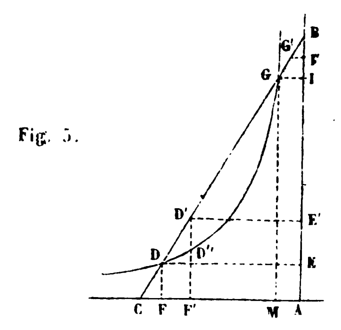


Fig. 5.

En prenant AC et AB pour axes, je construis l'hyperbole $hr = a^2 \cos\beta$; h est l'ordonnée parallèle à AB et r l'abscisse parallèle à AC. Les points d'intersection de la courbe avec l'arête du cône sont D et G; les ordonnées DF et GM de ces points sont précisément les deux valeurs de h trouvées ci-dessus. Or j'ai dit que DF correspondait à un équilibre stable. En effet, je suppose que par aspiration j'aie

soulevé le liquide jusqu'en D′, tel que D′F′ > DF; je dis qu'il retombera en D. Par le point D′, je mène l'ordonnée D′F′ qui coupe la courbe en D″. D″ a même abscisse que D′ et une ordonnée D″F′ plus petite; D″ est sur la courbe : donc à un rayon D′E′ répondrait pour l'équilibre une hauteur D″F′; le liquide est donc trop élevé et retombera. On verra de même que s'il était au-dessous de D, il monterait.

Au contraire l'équilibre en G est instable, car si l'eau est montée par aspiration au-dessus de G, au lieu de retomber vers G comme précédemment, elle continuera à s'élever en s'en éloignant. Si en effet je la suppose en G′, alors l'ordonnée de G′ rencontre la courbe au-dessus de G′ et par suite au rayon G′I′ correspondrait pour l'équilibre une hauteur plus grande que G′M′.

Le point G où il y a un équilibre instable est une séparation entre les parties du tube d'où l'eau retombe toujours vers DE et les parties d'où l'eau remonte toujours vers le sommet.

CHAPITRE IV.

LIQUIDES QUI NE MOUILLENT PAS LE VERRE.

Calcul des expériences de M. Danger, relatives au mercure. (Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXIV, page 501.)

Je me suis aussi proposé de vérifier la théorie dans ses applications aux liquides qui ne mouillent pas les tubes, en calculant plusieurs observations relatives au mercure.

M. Danger a fait une série d'expériences nombreuses et précises pour mesurer les volumes et les flèches des ménisques qui terminent le mercure dans des tubes différemment larges. Il les a réunies dans une table analogue à celle que, postérieurement à son travail, j'ai construite pour l'eau au contact de l'air ou des autres gaz.

J'ai appliqué la théorie à calculer ces expériences. Pour

avoir la flèche du ménisque, que j'appellerai $c - h$, j'ai employé les formules déjà citées à la page 418, et que je reproduis ici :

$$c = \sqrt{2a^2 \sin^2 \frac{1}{2}(90 - \omega) + \frac{2\sqrt{2}\, a^3 . (1 - \cos^3 \frac{1}{2}(90 - \omega))}{3r} + h^2},$$

$$h = \frac{4\sqrt[4]{2a^2} . \sqrt{\pi} . \sin \frac{1}{2}(90 - \omega)}{1 + \cos \frac{1}{2}(90 - \omega)} . \sqrt{r} \times e^{\left[2\cos\frac{1}{2}(90 - \omega) - 2 - \frac{r}{\sqrt{\frac{a^2}{2}}}\right]}.$$

ω est l'angle que le liquide fait avec la paroi du tube, ou, pour parler avec plus de précision, que la normale au liquide fait avec la normale à la paroi du tube, à l'endroit où le liquide rencontre cette paroi, ou plutôt à une distance de cet endroit égale à celle à laquelle s'étend l'action moléculaire du verre.

Quant aux tubes qui ne sont pas assez larges pour que l'on puisse y appliquer ces formules, j'ai employé une méthode par quadratures que Laplace a publiée dans la *Connaissance des Temps* pour l'année 1812, et que M. Bravais a perfectionnée depuis (*).

Le volume de la partie creuse comprise entre le plan tangent horizontal, les parois du tube et la ligne de contact du liquide et du verre, a pour mesure $\pi r^2 l$, l étant donnée par la formule

$$l = \frac{a^2 \cos \omega}{r} - h,$$

comme je l'ai fait voir à la page 422.

J'ai adopté pour les constantes a^2 et ω les valeurs $a^2 = 6{,}7144$ et $\omega = 37^\circ 52' 33''$, qui m'ont paru satisfaire mieux que d'autres à l'ensemble des expériences de M. Danger. Je place en regard les résultats du calcul et de l'observation.

Il y a encore dans la table une troisième colonne intitulée

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V, page 492.

$c - h - l$; elle donne la hauteur d'un cylindre de même section que le tube, et équivalent en volume à la partie bombée qui termine le mercure. En effet, le volume d'un cylindre qui aurait la flèche du ménisque pour hauteur, comprendrait évidemment le volume de la partie bombée et le volume de la partie creuse ; ce dernier étant $\pi r^2 l$, il s'ensuit que l'autre est $\pi r^2 (c - h - l)$.

RAYONS r.	VALEURS DE l.			VALEURS DE $c - h - l$.			FLÈCHES $c - h$.		
	Calcul.	Expér.	Differ.	Calcul.	Expér.	Différence.	Calcul.	Expér.	Différence.
3	0,518	0,584	−0,066	0,677	0,634	+ 0,044	1,196	1,218	− 0,022
4	0,587	0,630	−0,043	0,828	0,782	+ 0,046	1,414	1,412	+ 0,002
5	0,609	0,643	−0,034	0,950	0,900	+ 0,050	1,559	1,543	+ 0,016
6	0,646	0,637	+0,009	0,961	0,988	− 0,027	1,607	1,625	− 0,018
7	0,609	0,610	−0,001	1,048	1,056	− 0,008	1,657	1,666	− 0,009
8	0,570	0,570	0,000	1,116	1,110	+ 0,006	1,686	1,680	+ 0,006
9	0,532	0,530	+0,002	1,171	1,157	+ 0,014	1,703	1,687	+ 0,016
10	0,496	0,495	+0,001	1,215	1,190	+ 0,025	1,710	1,685	+ 0,025
11	0,461	0,455	+0,006	1,251	1,224	+ 0,027	1,712	1,679	+ 0,033
12	0,429	0,436	−0,007	1,281	1,252	+ 0,029	1,710	1,688	+ 0,022
13	0,400	0,408	−0,008	1,307	1,278	+ 0,029	1,707	1,686	+ 0,021
14	0,374	0,380	−0,006	1,329	1,302	+ 0,027	1,703	1,682	+ 0,021
15	0,351	0,355	−0,004	1,347	1,325	+ 0,022	1,698	1,680	+ 0,018
16	0,330	0,330	0,000	1,364	1,349	+ 0,015	1,694	1,679	+ 0,015
17	0,311	0,308	+0,003	1,378	1,367	+ 0,011	1,689	1,675	+ 0,014
18	0,294	0,287	+0,007	1,392	1,384	+ 0,008	1,686	1,671	+ 0,015
19	0,279	0,265	+0,014	1,404	1,400	+ 0,004	1,683	1,665	+ 0,018
20	0,265	0,248	+0,017	1,414	1,415	− 0,001	1,679	1,663	+ 0,016
21	0,252	0,230	+0,022	1,423	1,430	− 0,007	1,675	1,660	+ 0,015
22	0,241	0,215	+0,026	1,431	1,444	− 0,013	1,672	1,659	+ 0,013
23	0,230	0,202	+0,028	1,439	1,457	− 0,018	1,669	1,659	+ 0,010
24	0,221	0,193	+0,028	1,446	1,469	− 0,023	1,667	1,662	+ 0,005
25	0,212	0,187	+0,025	1,453	1,480	− 0,027	1,665	1,667	− 0,002
26	0,204	0,180	+0,024	1,459	1,495	− 0,036	1,663	1,675	− 0,012
27	0,196	0,180	+0,016	1,465	1,505	− 0,040	1,661	1,685	− 0,024
28	0,189	0,180	+0,009	1,470	1,519	− 0,049	1,659	1,699	− 0,040
29	0,183	0,179	+0,004	1,474	1,528	− 0,054	1,657	1,707	− 0,050
30	0,177	0,178	−0,001	1,479	1,540	− 0,061	1,656	1,718	− 0,062

L'unité de longueur est partout le millimètre.

On a ainsi pour vérifier la théorie une série de plus de 50 expériences, et l'on voit que les différences entre le calcul et l'observation ne dépassent jamais $\frac{1}{15}$ de millimètre et sont ordinairement inférieures à $\frac{1}{30}$. Les nombres relatifs aux rayons de 6 millimètres et au-dessous ont été trouvés par la méthode des quadratures.

J'ai calculé aussi les quantités l, $c - h$, $c - h - l$ pour des rayons égaux à 1 et 2 millimètres, j'ai obtenu :

r	l	$c - h - l$	$c - h$
1	0,202	0,276	0,478
2	0,394	0,488	0,882

tandis que M. Danger a trouvé par expérience :

r	l	$c - h - l$	$c - h$
1	0,310	0,261	0,571
2	0,486	0,467	0,953

L'accord de ces nombres avec les résultats du calcul est moins satisfaisant ; les différences sont :

r	l	$c - h$
1	— 0,108	— 0,093
2	— 0,092	— 0,071

elles s'élèvent donc à environ $\frac{1}{10}$ de millimètre.

Je ne parle pas de la colonne $c - h - l$, dont les nombres ne sont que les différences entre ceux des autres colonnes.

Pour expliquer le léger désaccord qui se présente, il faut remarquer que, d'après le mode d'expérimentation de l'auteur, la base du ménisque était, dans ces petits tubes, distante du bord supérieur du verre de quantités moindres que $\frac{1}{2}$ millimètre. A un si petit intervalle de l'arête vive qui termine le tube, la paroi intérieure peut bien commencer à s'infléchir pour se raccorder graduellement avec le bord supérieur horizontal, et n'être plus exactement parallèle à l'axe, ce qui suffit pour produire l'effet signalé.

Puisque l'on peut calculer les nombreuses expériences de M. Danger avec une seule valeur de l'angle ω, il s'ensuit que l'angle de contact d'un même mercure avec le verre est bien constant, comme la théorie l'indique, quel que soit le rayon du tube. Toutefois il faut remarquer que l'angle $37^\circ 52'$ que j'ai été conduit à adopter, diffère d'environ $7^\circ 32'$ de celui que Poisson avait déduit de trois ou quatre expériences de Gay-Lussac, savoir $45^\circ 30'$ (*). En mesurant le même angle dans plusieurs baromètres, M. Bravais a trouvé de l'un à l'autre des différences encore plus grandes, tandis que dans un même instrument cet angle variait fort peu (**). De légères inégalités dans la pureté du mercure peuvent sans doute empêcher l'identité des effets capillaires qu'il produit dans des instruments différents. Quoi qu'il en soit, les savants qui depuis Bouvard ont construit des tables pour la correction capillaire du baromètre, ont calculé pour chaque diamètre plusieurs dépressions correspondant à des flèches $(c - h)$ ou à des angles ω différents, et les observateurs qui veulent corriger les mesures barométriques doivent connaître au moins la valeur moyenne de l'une de ces quantités pour leur appareil. D'après cela il semble que la table de M. Danger, afin d'être complète, devrait aussi fournir pour chaque rayon diverses valeurs de l, correspondant à des flèches différentes; seulement il est possible que ces valeurs de l soient assez voisines pour que dans la pratique il n'y ait pas à les distinguer. Afin de savoir s'il en est ainsi, j'ai supposé aux constantes a^2 et ω les valeurs 6,5 et $43^\circ 12'$ admises par Laplace et employées par Bouvard dans la formation de sa table (***). En prenant dans cette table les valeurs de h pour les rayons compris entre $r = 5$ et $r = 10$,

---

(*) *Nouvelle théorie de l'action capillaire*, page 219.

(**) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome V.

(***) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome VII

j'ai calculé l au moyen de la formule

$$l = \frac{a^2 \cos\omega}{r} - h,$$

et j'ai trouvé :

$r = 5$	$r = 6$	$r = 7$	$r = 8$	$r = 9$	$r = 10$
$l = 0,529$	$l = 0,530$	$l = 0,516$	$l = 0,493$	$l = 0,466$	$l = 0,438$

les plus grandes différences entre ces nombres et ceux de la table de M. Danger ne dépassent guère $0^{mm},1$.

Cette table a été construite pour faire les corrections nécessitées par la capillarité aux volumes des gaz que l'on mesure dans des tubes au contact du mercure. Il faut, en effet, au volume du gaz mesuré depuis le sommet fermé de la cloche jusqu'au plan horizontal tangent à la convexité du mercure, ajouter le volume de la partie creuse comprise entre ce plan, les parois du tube et la ligne de contact du liquide et du verre. Ce volume a pour mesure $\pi r^2 l$, en sorte que si l'on mesure les gaz par leur hauteur, il suffira d'ajouter l ; si l'on mesure par des divisions, dont chacune a une longueur d, il suffira d'ajouter $\frac{l}{d}$. Dans les cas ordinaires, où l'on mesure dans un tube une longueur de gaz de plus de 1 décimètre, en appliquant à un mercure identique à celui dont se servait Gay-Lussac, les corrections relatives à celui qu'employait M. Danger, les erreurs qui en résulteraient sur la valeur de la correction l, ne dépassant guère $0^{mm},1$, ne s'élèveraient pas à la millième partie du volume du gaz, ce qui est en général une précision suffisante. On peut donc employer avec sécurité la table des corrections de M. Danger, quand même le mercure dont on se sert ne serait pas identique au sien.

CHAPITRE V.

Épaisseur d'une large goutte de mercure posée sur un plan de verre.

La formule qui donne cette épaisseur, que j'appellerai K, est

$$K = a\sqrt{1+\cos\omega} - \frac{a^2}{\mu} + \frac{a^2}{3l'\cos\frac{1}{2}\omega}\left(1 - \sin^3\frac{1}{2}\omega\right),$$

dans laquelle $l' = r + a(\sqrt{2} - 1)$, r étant le rayon de la goutte,

$$\mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi\sqrt{2}}}\cdot\sqrt{\frac{a}{l'}}\cdot e^{\frac{l'\sqrt{2}}{a}}.$$

ω est l'angle que la surface du mercure fait avec le verre et a^2 la constante qui entre dans l'équation générale de la surface capillaire (*).

La formule a été obtenue par des approximations qui supposent r assez grand, et par suite ne peut pas s'appliquer aux gouttes de petits diamètres.

Je me suis proposé de vérifier par l'expérience cette nouvelle application de la théorie. J'ai versé du mercure sur un plan de verre entre les pieds d'un sphéromètre, puis j'ai abaissé la vis jusqu'au contact du mercure, et ensuite jusqu'au contact du verre, après avoir enlevé le mercure.

Le mercure dont je me servais avait été vendu comme distillé, mais je ne l'avais pas distillé moi-même ; je le faisais couler sur le plan à travers le bec effilé d'une pipette, et mesurais aussitôt sa hauteur. Après la mesure, je préparais et mesurais de la même manière une autre goutte de diamètre différent. J'ai réuni dans le tableau suivant les résultats du calcul et de l'observation.

(*) Poisson, *Nouvelle théorie*, pages 216 et 217.

J'ai opéré à une température d'environ 16°,5.

RAYONS.	ÉPAISSEURS		DIFFÉRENCES.
	Calculées.	Observées.	
mm	mm	mm	mm
7,00	3,551	3,569	— 0,018
8,00	3,597	3,605	— 0,008
9,00	3,620	3,652	— 0,032
11,75	3,627	3,638	— 0,011
15,00	3,607	3,566	+ 0,041
21,25	3,570	3,537	+ 0,033
27,25	3,548	3,518	+ 0,030
38,00	3,525	3,505	+ 0,020
49,5	3,511	3,492	+ 0,019
∞	3,465	"	"

J'ai adopté dans les calculs, pour valeur des constantes, $a^2 = 6,870$, ou

$$a = 2,621 \quad \text{et} \quad \omega = 41^\circ\, 36'\, 30'',$$

valeurs déterminées par la méthode que j'exposerai dans le chapitre suivant.

On voit que les différences entre le calcul et l'observation tombent partout dans les limites des erreurs d'expérience; que l'un et l'autre s'accordent pour montrer que l'épaisseur de la goutte, qui serait évidemment nulle pour $r = 0$, augmente avec r, atteint un maximum pour une valeur voisine de 10 millimètres et diminue ensuite avec une grande lenteur. On voit aussi qu'un rayon de 7 millimètres peut être considéré comme un grand rayon, tant dans le cas de l'eau que dans celui du mercure; on a déjà reconnu que les formules des tubes larges s'appliquaient à partir de $r = 6$ millimètres.

Quand on laisse la goutte sur le plan de verre, on s'aperçoit que son épaisseur diminue peu à peu; en même temps le mercure perd de sa fluidité à tel point, qu'en faisant une

impression sur son pourtour, cette impression persiste comme elle le ferait dans un corps mou, dans du beurre par exemple. Si alors on agite le mercure, il reprend de la fluidité et se relève un peu, mais presque jamais jusqu'à son premier état.

On comprend que pour avoir des résultats comparables, il est nécessaire de mesurer chaque goutte à l'instant où l'on vient de déposer le mercure en le faisant couler à travers un tube fin qui le nettoie.

CHAPITRE VI.

Détermination des constantes a^2 *et* ω.

Deux expériences suffisent pour cette détermination, il importe seulement de les choisir de manière à la rendre plus facile. Je crois y arriver comme il suit:

1°. Prendre l'épaisseur d'une large goutte de mercure avec le sphéromètre : si cette goutte est assez large pour considérer son rayon comme infini, alors, d'après la formule du chapitre précédent, on aura

$$K^2 = a^2(1 + \cos\omega);$$

2°. Verser du mercure dans un vase qui a une face plane et mesurer la distance entre le plan horizontal qui termine le mercure loin du verre et la ligne de contact du liquide avec la paroi verticale. D'après la théorie, cette distance K′, ou dépression du mercure le long du verre, est donnée par

$$K'^2 = a^2(1 - \sin\omega).$$

Cette formule se déduit de celle de la page 430, en faisant $\frac{dz}{dt} = \cot\omega$ contre la lame.

Ces deux équations permettent de trouver aisément a^2 et ω.

J'ai trouvé pour épaisseur d'une goutte de mercure ayant 99 millimètres de diamètre, $K = 3^{mm},492$.

D'une autre part, pour la dépression le long d'une face plane de verre, $K' = 1^{mm},51$.

Avec ces deux valeurs, si l'on regarde le diamètre 99 millimètres comme infini, on trouve $a^2 = 7,007$ et $\omega = 42^\circ 25' 19''$.

Mais ces premières valeurs ne doivent être qu'approchées, vu que 99 n'est pas infini. Pour faire la correction, je suis la méthode employée par Poisson. Je calcule avec ces valeurs, considérées comme exactes, le terme

$$\frac{a^2}{3l' \cos\frac{1}{2}\omega} \times \left(1 - \sin^3 \frac{1}{2}\omega\right)$$

de la formule des larges gouttes ; je ne m'occupe pas du terme $\frac{a^2}{\mu}$ qui est complétement négligeable pour ces grands diamètres. Je trouve pour valeur du dernier terme 0,047, que j'introduis alors dans l'équation au lieu de le négliger, et j'ai pour déterminer ω et a^2 plus exactement les deux relations

$$3,492 - 0,047 = \sqrt{a^2(1 + \cos\omega)},$$
$$1,51 = \sqrt{a^2(1 - \sin\omega)},$$

qui donnent $a^2 = 6,787$, $\omega = 41^\circ 36' 30''$.

Si au lieu d'un seul couple d'expériences on en a plusieurs, on prend la moyenne des déterminations. J'ai fait ici quelque chose d'analogue en adoptant pour a^2 la valeur 6,87, qui satisfaisait un peu mieux à l'ensemble de mes mesures sur les gouttes larges.

D'après les calculs de Poisson, les constantes relatives au mercure dont se servait Gay-Lussac étaient $a^2 = 6,526$ et $\omega = 45^\circ 30'$. J'ai montré que pour le mercure de M. Danger, il fallait adopter $a^2 = 6,714$ et $\omega = 37^\circ 52' 33''$; on voit qu'en passant d'un mercure à l'autre ω varie de 38 à $45\frac{1}{2}$ d'environ $\frac{1}{6}$ de sa valeur, tandis que a^2 varie beaucoup moins de 6,52 à 6,87 d'environ $\frac{1}{19}$ de sa valeur.

EXAMEN DE DIVERS ÉCHANTILLONS DE SABLES AURIFÈRES ET PLATINIFÈRES;

PAR MM. DAMOUR ET DESCLOIZEAUX.

M. Boussingault a bien voulu nous charger de l'examen minéralogique de plusieurs échantillons de sables provenant des terrains aurifères et platinifères de la province d'Antioquia; nous allons exposer le résultat de nos recherches à ce sujet.

Ces sables avaient été soumis sur place à un lavage préalable, nécessaire pour séparer les parties argileuses et terreuses qu'ils renferment, et pour concentrer sous un moindre volume les matières précieuses toujours plus denses qui s'y trouvent mélangées en diverses proportions.

Echantillon provenant du Rio-Chico.

Ce sable contient :

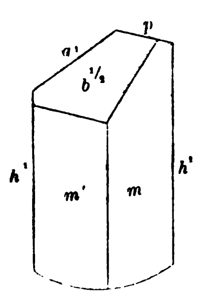
Grenat almandin un peu manganésifère ;
Zircon rose ;
Fer titané en grains roulés ;
Rutile en prismes cannelés, à l'état de fragments ;
Mica brunâtre ;
Disthène (en rares fragments) ;
Baïerine (fer niobé), en rares fragments ;
Monazite (cérium et lanthane phosphatés) ;
Plomb molybdaté.

L'analyse du fer titané contenu dans ce sable a donné les résultats suivants :

	gr
Acide titanique.........	0,5709
Protoxyde de fer.......	0,4211
Protoxyde de manganèse.	0,0080
	1,0000

La monazite, espèce assez rare dans nos collections, n'avait été rencontrée que dans deux localités, savoir : à Miask en Sibérie, où elle se montre engagée dans un granite, et à Norwich, en Connecticut, où elle est associée à la sillimanite et au zircon dans une roche composée de quartz, de feldspath, de mica brun, de mica jaune et de talc.

Le sable de Rio-Chico nous a présenté cette même espèce en grains jaunâtres demi-transparents, arrondis pour la plupart, mais dont quelques-uns conservent encore des indices de la forme cristalline qui lui est particulière. Cette forme ne se compose habituellement que du prisme vertical m, dont les arêtes les plus obtuses sont fortement tronquées par la modification h^1. Nous avons cependant observé sur un échantillon une base p, produite sans doute par le clivage, une face a^1 placée sur l'angle solide postérieur, et deux faces $b^{\frac{1}{2}}$ situées sur les arêtes postérieures de la base de la forme primitive : la projection ci-jointe, faite suivant un plan parallèle à la modification g^1, montre les relations que ces diverses faces présentent entre elles.



Voici les mesures approximatives obtenues et mises en regard de celles qui sont données dans la *Minéralogie* de M. Dana.

	Cristaux trouvés dans le sable du Rio-Chico.	Cristaux du Connecticut décrits par M. Dana.
mh^1	= 136° 30′	136° 35′
mm' de côté	= 86° 35′	86° 50′
mm en avant	= 93° 20′	93° 10′
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	= 143° 40′	143° 18′
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ sur a^1	= 107° 0′ env.	106° 36′
$a^1 h^1$	= 127° 0′	126° 8′
$a^1 p$	= 129° 30′	130° 6′
$p h^1$ en arr	= 76° 15′	76° 14′

Une analyse faite sur 0gr,1240 de matière a donné les résultats suivants exprimés en 100000es :

		Oxygène.		Rapports
Acide phosphorique .	0,2860		0,1603	5
Protoxyde de cérium.	0,4570	0,0661	0,1011	3
Oxyde de lanthane...	0,2410	0,0350		
Matière insoluble dans l'acide sulfurique. .	0,0160			
	1,0000			

Cette analyse conduit ainsi à la formule

$$(\dot{C}a, \dot{L}a)^3 \ddot{\ddot{P}}h$$

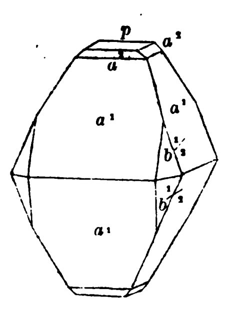
que M. Hermann avait déjà assignée à la monazite. Nous n'avons pu reconnaître dans cette substance la présence de la thorine, que M. Kersten avait signalée comme s'y trouvant dans la proportion de 18 pour 100 (*Annales de Poggendorff*, tome XLVII, page 385).

Le molybdate de plomb qui se trouve mêlé au sable du Rio-Chico est en petits cristaux translucides, d'un jaune verdâtre, ayant conservé leurs arêtes et la plupart de leurs faces unies et miroitantes. Leur forme dominante est celle d'un octaèdre aigu et basé, portant fréquemment sur ses angles latéraux une double troncature triangulaire. Cette troncature a pour symbole $b^{\frac{1}{7}}$, si l'octaèdre dominant est

désigné par a^1 ; quelquefois, ainsi que l'indique la figure ci-contre, l'arête d'intersection de la base et de l'octaèdre a^1 est remplacée par une bordure étroite appartenant à l'octaèdre obtus a^2.

Les cristaux de molybdate de plomb, de la province d'Antioquia, ressemblent beaucoup au premier aspect à certains octaèdres de titane anatase blanc qui se trouvent dans quelques sables diamantifères du Brésil ; mais la mesure des angles, aussi bien que les caractères chimiques, permet de distinguer aisément ces deux substances.

Voici les incidences comparatives qu'ont présentées les cristaux de plomb molybdaté d'Antioquia, et les cristaux qui proviennent de la Carinthie.



	Cristaux d'Antioquia.	Cristaux de la Carinthie.
pa^2	= 142°	141° 48′
pa^1	= 122° 32′	122° 26′
$a^1 a^2$	= 160° 10′	160° 38′
$a^1 a^1$ à la base	= 115° 10′	115° 7′
$pb^{\frac{1}{2}}$	= 114° 20′	114° 12′
$b^{\frac{1}{2}} b^{\frac{1}{2}}$ à la base	= 131° 40′	131° 36′
$b^{\frac{1}{2}} a^1$	= 140° 0′ env.	139° 50′

Sable du Rio San-Juan, n° 1.

Ce sable contient :

Zircon jaune-orangé en cristaux nets à deux sommets ;

Quartz en grains roulés ;
Fer titané ayant la forme de l'ilménite ;
Fer oxydulé ;
Fer arsenical ;
Or en paillettes et en grains roulés.

Sable du Rio San-Juan, n° 2.

Zircon jaune-orangé en cristaux nets à deux sommets ;
Quartz en grains roulés ;
Fer titané ayant la forme de l'ilménite ;
Fer oxydulé ;
Or en paillettes et en grains arrondis ;
Un très-petit fragment de cymophane ?

Echantillon portant le n° 10.

Fer titané ;
Grenat almandin de diverses grosseurs ;
Grenat spessartine jaune topaze (grenat manganésien) ;
Un petit galet brun qui présente tous les caractères extérieurs d'une substance désignée au Brésil sous le nom de *cabocle*, et qui se rencontre particulièrement dans les sables diamantifères.

Echantillon portant les n°s 36-876.

Fer oligiste ;
Fer titané ;
Fer niobé (baïerine).

Echantillon n° 443. Sable de Ciénaga.

Ce sable est en grains très-fins : il est formé de 65 pour 100 de zircon incolore en cristaux à deux sommets, de 30 pour 100 de fer titané, et de 5 pour 100 de fer oxydulé.

L'analyse du fer titané que nous venons de mentionner a

donné les résultats suivants :

	gr
Acide titanique........	0,4814
Protoxyde de fer......	0,5017
Protoxyde de manganèse.	0,0169
	1,0000

Sable de Taddo-Choco, provenant des lavages de platine.

Fer oxydulé titanifère ;
Fer titané ayant la forme de l'ilménité ;
Zircon incolore ;
Zircon jaune-orangé ;
Or en paillettes ;
Quartz en rares fragments.

M. Boussingault s'est réservé de faire connaître les circonstances du gisement de ces différents sables qu'il a observés en place et recueillis pendant le cours de ses voyages dans l'Amérique du Sud.

SUR LA FORMATION DE L'EAU PAR DES LAMES DE PLATINE QUI ONT SERVI A TRANSMETTRE UN COURANT ÉLECTRIQUE ;

PAR M. A. BERTIN.

Le platine a dans certains cas la propriété de provoquer des combinaisons chimiques, par exemple celle de l'oxygène avec l'hydrogène. Ainsi la *mousse* et le *noir* de platine, projetés dans un mélange de ces deux gaz dans les proportions qui constituent l'eau, le font détoner immédiatement. Le platine laminé ne produit pas cet effet à la température ordinaire, il doit être chauffé au rouge sombre ou au moins à 200 degrés.

Quand dans un voltamètre on a décomposé l'eau sous

une cloche par des électrodes en platine, si l'on supprime la pile, on voit le liquide remonter lentement dans la cloche ; et par conséquent les lames de platine qui ont conduit un courant électrique dans l'eau ont acquis par cela même la propriété de recombiner les gaz qu'elles avaient d'abord séparés. Cette recomposition lente m'était connue ; j'avais eu l'occasion de l'observer plusieurs fois, mais je ne me doutais pas qu'elle pouvait dans certains cas devenir instantanée, et produire une détonation.

Un jour que dans un voltamètre à lames de platine platinées je décomposais de l'eau acidulée par une pile de 50 éléments Bunsen, je plaçai sur les électrodes un petit flacon plein d'eau pour recevoir le mélange d'oxygène et d'hydrogène : le flacon en fut bientôt rempli, mais comme je m'apprêtais à l'enlever, je fus fort surpris de le voir éclater spontanément entre mes mains. Aucune étincelle n'avait pu se produire entre des lames distantes de 1 centimètre, je m'assurai que la pile ne pouvait donner d'étincelle à une distance appréciable ni dans l'air, ni même dans le vide de l'œuf électrique. C'était donc le courant qui avait communiqué aux lames de platine deux propriétés contraires, d'abord celle de séparer l'oxygène de l'hydrogène quand elles plongeaient dans l'eau, puis celle de recombiner les deux gaz quand elles plongeaient dans leur mélange.

J'ai depuis constaté ce phénomène un grand nombre de fois dans les expériences que je vais rapporter.

Ma pile avait toujours 50 éléments, elle était chargée avec de l'eau acidulée au dixième, et de l'acide nitrique ayant déjà servi plusieurs fois. Pour donner une idée de son intensité, je dirai que le courant qu'elle produisait encore au bout de six heures décomposait dans le voltamètre précédent, rempli d'eau acidulée au dixième, et pourvu de lames de platine de 4 centimètres carrés de surface, distantes de 1 centimètre, 186 centimètres cubes de gaz détonant par minute sous une seule cloche, et 81 centimètres

cubes dans des cloches séparées. Ce volume se composai alors de 27 centimètres cubes d'oxygène et 54 centimètres cubes d'hydrogène. Aucune des lames n'avait donc absorbé de gaz, comme le font la mousse et le noir de platine.

J'ajoute qu'aucune des lames n'avait à elle seule de force explosive. Car une petite cloche pleine de mélange détonant, et placée successivement sur chacune des lames, n'a détoné dans aucun cas.

Le liquide et les électrodes s'échauffaient sensiblement. La température, qui était d'abord de 24 degrés, était montée à 52 degrés au bout d'une demi-heure: mais dans les premières minutes l'échauffement était si peu de chose, que l'on ne peut songer à lui attribuer un changement quelconque dans les propriétés du platine.

Les expériences sur le pouvoir détonant ont été faites avec un voltamètre plus commode que le précédent. Il se compose d'une éprouvette renversée et fermée par un bouchon traversé par deux fils de platine et un tube de verre. A 2 centimètres au-dessus du bouchon, les fils de platine sont soudés à deux lames de platine de 2 centimètres de large et 3 $\frac{1}{2}$ de haut, maintenues au centre de la cloche à environ 1 centimètre de distance l'une de l'autre. Ils communiquent extérieurement par de longs conducteurs à un interrupteur Ruhmkorff qui leur transmet le courant de la pile. Pour monter ce voltamètre, on le sépare des conducteurs, on le renverse, on le débouche et on le remplit d'eau jusqu'en haut, puis on y enfonce le bouchon. L'excédant de liquide monte dans le tube et le remplit. On renverse ensuite le tube dans une éprouvette à pied contenant un peu d'eau, et dans laquelle il est maintenu par un liége percé de trous, on attache les fils aux conducteurs, et l'appareil se trouve monté en quelques minutes avec la plus grande facilité.

La *figure ci-contre* représente à l'échelle de $\frac{1}{8}$, le voltamètre monté.

Les éprouvettes dont je me suis servi sont celles qui sont



connues dans le commerce sous le nom d'*éprouvettes de 4 pouces*. Elles contiennent de 50 à 60 centimètres cubes d'eau.

J'ai fait avec cet appareil trois séries d'expériences, les deux premières avec de l'eau acidulée au dixième et des électrodes tantôt nus, tantôt platinés, et la troisième avec les lames platinées et de l'eau de pompe ordinaire.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Eau acidulée décomposée par des lame de platine ordinaires sans aucune préparation.*

On lance dans le voltamètre le courant des 50 éléments. La décomposition est très-rapide, le liquide s'écoule par le tube inférieur, et la cloche se remplit de gaz. Quand les lames de platine sont sorties de l'eau et qu'il ne reste plus qu'un peu de liquide, le mélange détone spontanément ; le bouchon s'affaisse sur les conducteurs, et l'éprouvette saute au plafond.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois. Elle ne présente aucun danger, parce que le bouchon n'offre pas assez de résistance pour provoquer la rupture de l'éprouvette,

Celle-ci saute en l'air et retombe souvent sans se briser, surtout si l'on étend sur le plancher quelques linges vers lesquels on cherche à diriger sa chute.

Au moment de l'explosion, aucune étincelle n'apparait: la cloche est seulement illuminée par la flamme pâle de l'hydrogène. Les lames touchées immédiatement après ne paraissent pas chaudes, à moins que, projetées l'une sur l'autre par la détonation, elles ne se soient accidentellement soudées par quelque points: ce qui est arrivé une fois.

L'expérience réussit également bien avec 40 éléments.

Quand on n'en emploie que 30, l'eau baisse rapidement jusqu'à quelques millimètres au-dessous des lames, puis elle s'arrête, malgré le dégagement de gaz sur les fils. On dirait que les lames recomposent par le haut les gaz que les fils séparent par le bas. En tout cas, l'explosion ne se produit pas; on ne réussit pas à la provoquer par des interruptions rapides du courant, mais elle est instantanée dès que l'on ajoute 20 éléments de plus. Cette expérience a également été répétée plusieurs fois; le mélange ne détone pas avec 30 éléments, il ne détone pas davantage si on en prend ensuite 40; mais avec 50 éléments l'explosion est immédiate.

Ainsi le phénomène est certain, il peut être reproduit avec la plus grande facilité. Les lames de platine qui ont servi à transmettre un fort courant provoquent la combinaison instantanée du mélange détonant, provenant de la décomposition de l'eau. Si le courant est moins fort, elles paraissent ne plus pouvoir produire qu'une recomposition lente, que les expériences de la troisième série mettront bien en évidence.

Quelle peut être la cause de cette singulière propriété des lames de platine? On sait déjà qu'elles l'acquièrent à 200 degrés; peut-on admettre ici une élévation aussi notable de température? La chaleur est-elle la cause du phénomène, et le courant ne ferait-il que la produire? Je ne le pense pas, et voici pourquoi.

D'abord, ici l'élévation de température est faible, la cloche du voltamètre n'est pas sensiblement chaude avant l'explosion. Elle le devient notablement quand on laisse passer seulement pendant quelques minutes le courant de 30 éléments; la chaleur devient même insupportable quand le voltamètre contient de l'eau ordinaire, sans doute à cause de la recomposition continue qui se produit alors, et pourtant dans ces deux cas, malgré l'échauffement, l'explosion n'a pas lieu. Seconde preuve : j'ai dirigé sur le voltamètre activé par 30 éléments, un rayon solaire : je l'ai concentré sur l'une et l'autre lame à l'aide d'une lentille qui enflammait facilement le papier, je n'ai pas eu d'explosion soit en interrompant, soit en rétablissant le courant.

J'ai voulu alors la provoquer par une pile de 50 éléments, mais je ne l'ai plus obtenue. Seulement il faut remarquer qu'à la fin des manipulations précédentes, le courant avait été supprimé pendant près d'une demi-heure, et que pendant ce temps les lames avaient pu perdre leur force explosive. Le courant de 50 éléments que j'ai rétabli n'a plus été suffisant pour la leur rendre, affaibli qu'il était par la résistance du peu de liquide qui restait dans le voltamètre. Pour m'assurer que rien n'était dérangé dans mon appareil, je l'ai rechargé, j'y ai fait passer le courant d'une pile de 30 éléments d'abord, puis ensuite de 50; l'explosion a été instantanée.

Je crois donc pouvoir conclure que dans ces expériences c'est bien l'électricité et non la chaleur qui donne aux lames de platine la propriété de produire l'explosion du mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, et que cette propriété même est assez fugitive pour disparaître moins d'une demi-heure après la cessation du courant.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Mêmes lames platinées. Eau acidulée au dixième.*

J'ai platiné les lames précédentes en les faisant servir successivement d'électrode négatif dans une dissolution de chlorure de platine, traversée par le courant de 2 ou 3 éléments. Elles se sont rapidement recouvertes d'une couche noire de platine divisé.

Ces lames platinées paraissent se comporter exactement comme les lames nues. Elles provoquent immédiatement l'explosion du mélange détonant avec 50 éléments et avec 40, mais jamais avec 30. Dans ce dernier cas, le liquide ne descend pas tout à fait si bas dans la cloche que précédemment, comme si la recomposition lente des gaz avait été favorisée par le platinage.

Après avoir rempli la cloche de gaz avec 30 éléments, j'ai ajouté à la pile 5 éléments nouveaux, puis quelques minutes après 5 autres, sans produire la détonation. J'ai alors interrompu le courant pendant un quart d'heure, puis je l'ai rétabli en employant 50 éléments. L'explosion a eu lieu, mais elle n'a pas été immédiate comme dans les cas précédents; il a fallu attendre quelques secondes. L'affaiblissement graduel de la force explosive du platine s'est manifesté ici par un retard dans son action.

TROISIÈME SÉRIE. — *Lames platinées. Eau ordinaire non acidulée.*

En employant dans mon voltamètre de l'eau de pompe ordinaire, je n'ai pu obtenir l'explosion du mélange détonant ni avec 40 éléments, ni même avec 50. La décomposition durait plus longtemps qu'avec l'eau acidulée. L'éprouvette était bien plus chaude, elle finissait par le devenir tellement, que l'on ne pouvait plus la tenir à la main, et pourtant l'explosion n'avait pas lieu.

Mais au lieu d'explosion, j'ai eu le plaisir de contempler à satiété un autre phénomène des plus curieux. Quand le courant est établi, l'eau commence par baisser jusque près de la base des lames, un peu plus si le courant est très-fort, un peu moins s'il est plus faible. A partir de ce moment, le niveau de l'eau ne fait plus qu'osciller entre la base et le sommet des lames; tantôt il reste stationnaire dans la première position, puis il remonte rapidement à la seconde, d'où le courant le fait bientôt redescendre. Ces alternatives se produisent plus ou moins vite et plus ou moins bien avec tous les courants que j'ai essayés, mais c'est celui de 30 éléments qui m'a paru le plus convenable. Avec une semblable pile, on peut avoir tant que l'on veut sous les yeux le curieux spectacle d'une petite cloche dans laquelle se dégagent incessamment des gaz qui ne peuvent jamais la remplir, et de lames de platine auxquelles le courant donne la singulière propriété de décomposer l'eau par le bas et de la recomposer par le haut. De la lutte entre ces deux forces résulte un équilibre instable qui varie à chaque instant entre certaines limites, suivant que l'une ou l'autre est prédominante.

Il est facile de constater en même temps le fait connu de la recomposition lente des gaz après le passage du courant. Dès que l'on supprime la pile, le niveau de l'eau remonte d'abord assez rapidement jusqu'au sommet des lames, d'autant plus rapidement que le courant supprimé était plus énergique. A partir du moment où les lames sont entièrement plongées, la combinaison se fait de plus en plus lentement, et finit par s'arrêter. Ainsi, par exemple, après avoir décomposé l'eau ordinaire avec une pile de 50 éléments, j'ai vu, après l'interruption du courant, l'eau remonter à vue d'œil en quelques minutes au sommet des lames, ce qui correspond à une absorption d'environ 20 centimètres cubes de gaz, tandis que l'absorption de 20 centimètres cubes suivants a exigé vingt heures pour se reproduire.

J'indique avec confiance ces expériences comme très-propres à être répétées dans les cours publics. Les auditoires de nos Facultés sont généralement plus avides de faits que de théorie. Ici précisément les faits sont curieux et la théorie nulle. On a appelé force catalytique, la propriété que le platine partage avec d'autres corps, de provoquer par leur seule présence des actions chimiques dans lesquelles leur affinité n'intervient pas; mais on a jamais pu en donner d'explication satisfaisante. Mes expériences montrent que l'électricité doit être citée après la chaleur parmi les agents qui communiquent aux lames de platine cette propriété.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Recherches sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides; par M. Hermann Kopp.

§ I. — Les volumes spécifiques, c'est-à-dire les volumes qu'occupent des quantités correspondant aux poids atomiques, sont exprimés par les quotients des poids atomiques par les densités. Ils varient avec la température. Lorsqu'on compare entre eux les volumes spécifiques des liquides à des températures où les tensions de vapeur sont égales, on observe certaines régularités que je me propose d'indiquer dans ce Mémoire.

Pour la détermination des volumes spécifiques, dans ces conditions, il est donc nécessaire de connaître les points d'ébullition qui sont évidemment des points d'égale tension, et ensuite la densité au point d'ébullition. Connaissant la

densité d'un liquide à une température inférieure à son point d'ébullition, et la dilatation jusqu'au point d'ébullition, on déduit facilement de ces données la densité au point d'ébullition. Les dilatations d'un grand nombre de liquides sont connues par mes propres recherches et par celles de M. Is. Pierre.

Volumes spécifiques des combinaisons renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

§ II. — Le tableau suivant renferme l'énumération des substances ternaires dont on a déterminé expérimentalement le point d'ébullition, la densité et la dilatation. On a déduit facilement de ces données les volumes spécifiques pour les températures d'ébullition. Les nombres ainsi obtenus peuvent être considérés comme donnés directement par l'expérience.

Ce tableau mentionne en outre quelques liquides dont la dilatation n'a pas été déterminée directement. Ce sont des éthers $C^n H^n O^4$. Ces éthers, qui ont, comme on sait, des isomères, paraissent se dilater comme ces isomères lorsque le point d'ébullition et la densité sont les mêmes. L'expérience a démontré qu'il en est ainsi pour le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle ($C^6 H^6 O^4$), pour le propionate d'éthyle et le butyrate de méthyle ($C^{10} H^{10} O^4$), pour le butyrate d'éthyle et le valérate de méthyle ($C^{12} H^{12} O^4$).

M'autorisant de ces faits, j'ai cru pouvoir calculer le volume spécifique, au point d'ébullition, du valérate d'éthyle d'après la dilatation déterminée pour son isomère, l'acétate d'amyle, et les volumes spécifiques de l'acétate de butyle et du formiate d'amyle d'après la moyenne des dilatations déterminées pour leurs isomères, le valérate de métyle et le butyrate d'éthyle.

Eau	H^2O^2	18	1 à 0 degré	18,8	à	100°
Benzol	$C^{12}H^6$	78	Kopp 0,899; Mitscherlich 0,868; Faraday 0,865 à 0°.	96,0-99,8	à	80
Cymol	$C^{20}H^{14}$	134	Kopp 878: Gerhardt 0,872; Noad 0,870 à 0°	183,5-185,2	à	175
Naphtaline	$C^{20}H^8$	128	Kopp 0,977 à 79°,2	149,2	à	218
Butyle	$C^{16}H^{18}$	114	Kopp 0,714; Kolbe 0,708; Wurtz 0,706 à 0°	184,5-186,6	à	108
Hydrure d'acétyle	$C^4H^4O^2$	44	Liebig 0,813; Pierre 0,806; Kopp 801 à 0°	56,0-56,9	à	21
Hydrure de valéryle	$C^{10}H^{10}O^2$	86	Chancel 0,841; Kopp 0,822; Personne 0,820 à 0°	117,3-120,3	à	101
Hydrure de benzoïle	$C^{14}H^6O^2$	106	Kopp 1,064 à 0°	118,4	à	179
Hydrure de cumyle	$C^{20}H^{12}O^2$	148	Kopp 0,983 à 0°	189,2	à	236
Acétone	$C^6H^6O^2$	58	Kopp 0,814; Liebig 0,811 à 0°	77,3-77,6	à	56
Alcool méthylique	$C^2H^4O^2$	32	Pierre 0,821; Dumas 0,815; Kopp 0,814 à 0°	41,9-42,2	à	59
Alcool éthylique	$C^4H^6O^2$	46	Pierre 0,815; Kopp 0,811; Gay-Lussac 0,808; Connell 0,806 à 0°	61,8-62,5	à	78
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$	88	Cahours 0,829; Pierre 0,827; Kopp 0,825 à 0°	123,7-124,4	à	135
Alcool phénylique	$C^{12}H^6O^2$	94	Kopp 1,081; Laurent 1,077 pour 0°	103,6-104,0	à	194
Alcool benzylique	$C^{14}H^8O^2$	108	Kopp 1,063 à 0°	123,7	à	213
Éther éthylique	$C^8H^{10}O^2$	74	Gay-Lussac 0,740; Kopp 0,737; Dumas 0,734 à 0°	105,6-106,4	à	34
Acide formique	$C^2H^2O^4$	46	Liebig 1,250; Kopp 1,223 à 0°	40,9-41,8	à	99
Acide acétique	$C^4H^4O^4$	60	Kopp 1,080; Persoz 1,079; Delffs 1,075 à 0°	63,5-63,8	à	118
Acide propionique	$C^6H^6O^4$	74	Kopp 1,016 à 0°	85,4	à	137
Acide butyrique	$C^8H^8O^4$	88	Chevreul 0,991; Kopp 0,989; Pelouze 0,978 à 0°	106,4-107,8	à	156

(1) Ces densités ont été réduites à 0 degré pour les liquides dont la dilatation est connue.

SUBSTANCES.	FORMULES.	POIDS atomique.	DENSITÉS.	VOLUME SPÉCIFIQUE pour le point d'ébullition.		
Acide valérique............	$C^{10}H^{10}O^{4}$	102	Kopp 0,956; Dumas 0,952; Delffs 0,949 à 0°........	130,2-131,2	à	175°
Acide benzoïque............	$C^{14}H^{6}O^{4}$	122	Kopp 1,084 à 121°,4..............................	126,9	à	253
Acide acétique anhydre......	$C^{8}H^{6}O^{6}$	102	Kopp 1,097; Gerhardt 1,095 à 0°..................	109,9-110,1	à	138
Formiate de méthyle........	$C^{4}H^{4}O^{4}$	60	Kopp 0,998 à 0°..................................	63,4	à	36
Acétate de méthyle..........	$C^{6}H^{6}O^{4}$	74	Kopp 0,956; Dumas 0 945; Kopp 0,933 à 0°........	83,7-85,8	à	55
Formiate d'éthyle...........	$C^{6}H^{6}O^{4}$	74	Kopp 0,945; Kopp 0,930; Pierre 0,936 à 0°........	84,9-85,7	à	55
Acétate d'éthyle.............	$C^{8}H^{8}O^{4}$	88	Kopp 0,910; Delffs 0,909; Pierre 0,907 à 0°........	107,4-107,8	à	74
Butyrate de méthyle.........	$C^{10}H^{10}O^{4}$	102	Kopp 0,921; Kopp 0,909 à 0°......................	125,7-127,3	à	93
Propionate d'éthyle.........	$C^{10}H^{10}O^{4}$	102	Kopp 0,923 à 0°..................................	125,8	à	93
Valérate de méthyle.........	$C^{12}H^{12}O^{4}$	116	Kopp 0,902; Kopp 0,896 à 0°......................	148,7-149,6	à	112
Butyrate d'éthyle...........	$C^{12}H^{12}O^{4}$	116	Kopp 0,904; Pierre 0,902 à 0°.....................	149,1-149,4	à	112
Acétate de butyle...........	$C^{12}H^{12}O^{4}$	116	Wurtz 0,900 à 0°.................................	149,3	à	112
Formiate d'amyle...........	$C^{12}H^{12}O^{4}$	116	Delffs 0,900; Kopp 0,895 à 0°.....................	149,4-150,2	à	112
Valérate d'éthyle...........	$C^{14}H^{14}O^{4}$	130	Delffs 0,883; Kopp 0,883; Berthelot 0,882 à 0°......	173,5-173,6	à	131
Acétate d'amyle............	$C^{14}H^{14}O^{4}$	130	Kopp 0,884; Kopp 0,877; Delffs 0,873 à 0°........	173,3-175,5	à	131
Valérate d'amyle...........	$C^{20}H^{20}O^{4}$	172	Kopp 0,879 à 0°..................................	244,1	à	188
Benzoate de méthyle.........	$C^{16}H^{8}O^{4}$	136	Dumas et Peligot 1,116; Kopp 1,103 à 0°...........	148,5-150,3	à	190
Benzoate d'éthyle...........	$C^{18}H^{10}O^{4}$	150	Kopp 1,066; Dumas 1,064; Delffs 1,062 à 0°.......	174,2-174,8	à	209
Benzoate d'amyle............	$C^{24}H^{16}O^{4}$	192	Kopp 1,004 à 0°..................................	247,7	à	266
Cinnamate d'éthyle.........	$C^{22}H^{12}O^{4}$	176	Kopp 1,066 à 0°..................................	211,3	à	260
Salicylate acide de méthyle..	$C^{16}H^{8}O^{6}$	152	Delffs 1,203; Kopp 1,197 à 0°.....................	156,2-157,0	à	223
Carbonate d'éthyle..........	$C^{10}H^{10}O^{6}$	118	Kopp 0,999; Ettling 0,996 à 0°....................	138,8-139,4	à	126
Oxalate de méthyle.........	$C^{8}H^{6}O^{8}$	118	Kopp 1,157 à 50°.................................	116,3	à	162
Oxalate d'éthyle............	$C^{12}H^{10}O^{8}$	146	Dumas 1,102; Kopp 1,102; Delffs 1,100 à 0°........	166,8-167,1	à	186
Succinate d'éthyle..........	$C^{16}H^{14}O^{8}$	174	Kopp 1,072 à 0°..................................	209,0	à	217

§ III. — Les combinaisons que je viens d'énumérer fournissent un assez grand nombre de preuves pour l'existence de certaines régularités que nous allons indiquer :

A la même différence des formules correspond souvent la même différence des volumes spécifiques. Ainsi pour les séries homologues, la différence des volumes spécifiques qui correspond à la différence $C^2 H^2$ des formules, est toujours à peu près la même ; comme valeur moyenne de cette différence, j'adopte le nombre 22.

A l'appui de cette proposition, je citerai les combinaisons suivantes dont les volumes spécifiques ont été déduits des données mêmes de l'expérience pour les points d'ébullition.

Carbures d'hydrogène, $C^n H^{n-6}$.

$C^{12} H^6$	96,0- 99,8
$C^{20} H^{14}$	183,5-185,2

Alcools, $C^n H^{n+2} O^2$.

$C^2 H^4 O^2$.....	41,9- 42,2
$C^4 H^6 O^2$.....	61,8- 62,5
$C^{10} H^{12} O^2$.....	123,7-124,4

Alcools, $C^n H^{n-6} O^2$.

$C^{12} H^6 O^2$.....	103,6-104,0
$C^{14} H^8 O^2$.....	123,7

Ethers, $C^n H^n O^4$.

$C^4 H^4 O^4$.....	63,4
$C^6 H^6 O^4$.....	83,7- 85,8
$C^6 H^8 O^4$.....	107,4-107,8
$C^{10} H^{10} O^4$.....	125,7-127,3
$C^{12} H^{12} O^4$.....	148,7-150,2
$C^{14} H^{14} O^4$.....	173,3-175,5
$C^{20} H^{20} O^4$.....	244,1

Acides, $C^n H^n O^4$.

$C^2 H^2 O^4$.....	40,9- 41,8
$C^4 H^4 O^4$.....	53,5- 63,8
$C^6 H^6 O^4$.....	85,4
$C^8 H^8 O^4$.....	106,4-107,8
$C^{10} H^{10} O^4$.....	130,2-131,2

Ethers, $C^n H^{n-8} O^4$.

$C^{16} H^8 O^4$......	148,5-150,3
$C^{18} H^{18} O^4$.....	174,2-174,8
$C^{24} H^{16} O^4$.....	247,7

Ethers, $C^n H^{n-2} O^8$.

$C^8 H^6 O^8$.....	116,3
$C^{12} H^{10} O^8$.....	166,8-167,1
$C^{16} H^{14} O^8$.....	209,0

Aldéhydes, $C^n H^n O^2$.

$C^4 H^4 O^2$.....	56,0- 56,9
$C^{10} H^{10} O^2$.....	117,3-120,3

Aldéhydes, $C^n H^{n-8} O^2$.

$C^{14} H^6 O^2$.....	118,4
$C^{20} H^{12} O^2$.....	189,2

§ IV. — Les liquides isomères ont souvent, à des températures qui correspondent à leurs points d'ébullition,

les mêmes volumes spécifiques. J'en citerai les exemples suivants :

Acide acétique... .	$C^4 H^4 O^4$	63,5- 63,8
Formiate de méthyle..	$C^4 H^4 O^4$	63,4
Acide propionique....	$C^6 H^6 O^4$	85,4
Formiate d'éthyle....	$C^6 H^6 O^4$	84,9- 85,7
Acétate de méthyle...	$C^6 H^6 O^4$	83,7- 85,8
Acide butyrique......	$C^8 H^8 O^4$	106,4-107,8
Acétate d'éthyle......	$C^8 H^8 O^4$	107,4-107,8
Acide valérique......	$C^{10} H^{10} O^4$	130,2-131,2
Butyrate de méthyle..	$C^{10} H^{10} O^4$	125,7-127,3
Propionate d'éthyle...	$C^{10} H^{10} O^4$	125,8
Valérate de méthyle...	$C^{12} H^{12} O^4$	148,7-149,6
Butyrate d'éthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	149,1-149,4
Acétate de butyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	149,3
Formiate d'amyle....	$C^{12} H^{12} O^4$	149,4-150,2
Valérate d'éthyle.....	$C^{14} H^{14} O^4$	173,5-173,6
Acétate d'amyle......	$C^{14} H^{14} O^4$	173,3-175,5

D'après les résultats indiqués dans le § I, les volumes spécifiques de l'aldéhyde $C^4 H^4 O^2$ et de l'acétone $C^6 H^6 O^2$, ceux de l'alcool éthylique $C^4 H^6 O^2$ et de l'éther éthylique $C^8 H^{10} O^2$, montrent la même différence ($x \times 22$, pour une différence de $x\, C^2 H^2$ dans les formules) que celle que l'on remarque pour les composés appartenant à la même série homologue. On en doit conclure que pour les aldéhydes et les acétones isomères $C^n H^n O^2$, ou pour les alcools et les éthers isomères $C^n H^{n+2} O^2$, il y a aussi égalité des volumes spécifiques.

§ V. — La comparaison des liquides dont l'un contient de l'oxygène à la place d'une quantité équivalente d'hydrogène dans l'autre, montre que dans cette substitution le volume spécifique se modifie à peine. En voici des exemples :

Alcool méthylique....	$C^2 H^4 O^2$	41,9- 42,2
Acide formique......	$C^2 H^2 O^4$	40,9- 41,8
Alcool éthylique.	$C^4 H^6 O^2$	61,8- 62,5
Acide acétique.......	$C^4 H^4 O^4$	63,5- 63,8
Formiate de méthyle..	$C^4 H^4 O^4$	63,4
Ether éthylique......	$C^8 H^{10} O^2$	105,6-106,4
Acide butyrique......	$C^8 H^8 O^4$	106,4-107,8
Acétate d'éthyle......	$C^8 H^8 O^4$	107,4-107,8
Acide acétique anhydre.	$C^8 H^6 O^6$	109,9-110,1
Alcool amylique......	$C^{10} H^{12} O^2$	123,6-124,4
Acide valérique......	$C^{10} H^{10} O^4$	130,2-131,2
Butyrate de méthyle. .	$C^{10} H^{10} O^4$	125,7-127,3
Propionate d'éthyle...	$C^{10} H^{10} O^4$	125,8
Alcool benzylique. ...	$C^{14} H^8 O^2$	123,7
Acide benzoïque.....	$C^{14} H^6 O^4$	126,9
Cymol.............	$C^{20} H^{14}$	183,5-185,2
Hydrure de cumyle...	$C^{20} H^{12} O^2$	189,2

Il résulte de ces nombres que la substitution de l'oxygène à l'hydrogène a pour effet une légère augmentation du volume spécifique.

§ VI. — En comparant des liquides dont l'un contient du carbone à la place d'une quantité équivalente d'hydrogène dans l'autre, on constate l'égalité de leurs volumes spécifiques; le carbone peut, dans les combinaisons liquides, remplacer l'hydrogène sans changement de volume. Dans chacun des groupes suivants, la première combinaison contient, comparée aux autres, autant d'atomes de carbone de plus que d'atomes d'hydrogène de moins.

Acide benzoïque......	$C^{14} H^6 O^4$	126,9
Acide valérique......	$C^{10} H^{10} O^4$	130,2-131,2
Butyrate de méthyle...	$C^{10} H^{10} O^4$	125,7-127,3
Propionate d'éthyle...	$C^{10} H^{10} O^4$	125,8

Benzoate de méthyle. .	$C^{16}H^{8}O^{4}$	148,5-150,3
Valérate de méthyle. . .	$C^{12}H^{12}O^{4}$	148,7-149,6
Butyrate d'éthyle.	$C^{12}H^{12}O^{4}$	149,1 149,4
Acétate de butyle.	$C^{12}H^{12}O^{4}$	149,3
Formiate d'amyle. . . .	$C^{12}H^{12}O^{4}$	149,4-150,2
Benzoate d'éthyle.	$C^{18}H^{10}O^{4}$	174,2-174,8
Valérate d'éthyle.	$C^{14}H^{14}O^{4}$	173,5-173,6
Acétate d'amyle.	$C^{14}H^{14}O^{4}$	173,3-175,5
Benzoate d'amyle.	$C^{24}H^{16}O^{4}$	247,7
Valérate d'amyle.	$C^{20}H^{20}O^{4}$	244,1
Alcool phénylique. . . .	$C^{12}H^{6}O^{2}$	103,6-104,0
Ether éthylique.	$C^{8}H^{10}O^{2}$	105,6-106,4
Alcool benzylique. . . .	$C^{14}H^{8}O^{2}$	123,7
Alcool amylique.	$C^{10}H^{12}O^{2}$	123,6-124,4
Hydrure de benzoïle. .	$C^{14}H^{6}O^{2}$	118,4
Hydrure de valéryle. .	$C^{10}H^{10}O^{2}$	117,3-120,3
Cymol.	$C^{20}H^{14}$	183,5-185,2
Butyle.	$C^{16}H^{18}$	184,5-186,6

§ VII. — Les régularités énoncées dans les paragraphes précédents se montrent dans un grand nombre de cas et pour des substances souvent très-différentes les unes des autres. Dans les paragraphes suivants, je démontrerai qu'elles ont lieu également pour des composés contenant du soufre, du chlore, de l'azote, etc. On pourrait donc être tenté de croire que la constitution n'influe en rien sur le volume spécifique des liquides, et que cette propriété dépend seulement de la formule empirique d'une combinaison. Il n'en est pourtant point ainsi. Remarquons d'abord que dans tous les groupes que je viens d'énumérer dans les paragraphes IV, V et VI, les composés que l'on a comparés entre eux appartiennent toujours au même type chimique ; et véritablement, les régularités énoncées dans les paragraphes précédents n'existent que pour des composés appartenant

au même type. On ne les retrouve plus lorsque l'on compare les volumes spécifiques des substances appartenant à des types différents. Je reviendrai plus loin sur cette question importante.

Si les volumes spécifiques des liquides ne dépendaient que des formules empiriques, il en résulterait que le volume spécifique d'une combinaison $C^x H^y O^z$ devrait être la moitié de celui d'une combinaison $C^{2x} H^{2y} O^{2z}$. Or il n'en est pas ainsi, comme le montrent les exemples suivants :

Volume spécifique de l'aldéhyde	$C^4 H^4 O^2 = (56,0\text{-}56,9) \times 2$	$= 112,0\text{-}113$
Volume spécifique de l'acétate d'éthyle	$C^8 H^8 O^4$	$= 107,4\text{-}107$
Volume spécifique de l'acide butyrique	$C^8 H^8 O^4$	$= 106,4\text{-}107$
Volume spécifique de l'acétone	$C^6 H^6 O^2 = (77,3\text{-}77,6) \times 2$	$= 154,6\text{-}15$
Volume spécifiq. des éthers	$C^{12} H^{12} O^4$	$= 148,7\text{-}15$

Ces différences sont trop grandes pour qu'on puisse les attribuer aux erreurs d'observation. Elles tiennent, je pense, à ce que les combinaisons $C^x H^y O^z$ et $C^{2x} H^{2y} O^{2z}$, que nous venons de comparer, appartiennent à des types différents.

§ VIII. — Les volumes spécifiques des liquides ne dépendent donc pas seulement des formules empiriques : pour les fixer et pour en comprendre les rapports, il faut avoir égard à la vraie constitution exprimée par les formules rationnelles. Fonder des calculs sur les formules que l'on adopte comme l'expression du groupement des atomes, c'est toujours s'appuyer sur une hypothèse, et les résultats ainsi obtenus ne sont pas exempts de l'incertitude inhérente à toutes les conceptions concernant la constitution intime des combinaisons chimiques. Les vues et les nombres que je vais exposer ne peuvent donc pas prétendre à autre chose qu'à donner, pour les volumes spécifiques des combinaisons les plus différentes,

des expressions aussi simples que possible, et qui concordent d'une manière satisfaisante avec les résultats des expériences. Ces expressions ne sont, si l'on veut, que des formules d'interpolation, qui permettent de calculer les volumes spécifiques des liquides et qui représentent les régularités que l'on peut découvrir dans cette propriété.

Il est à remarquer que les groupes dans lesquels les régularités énoncées dans les paragraphes IV, V et VI ont lieu, coïncident avec les types de Gerhardt. Aussi sont-ce les formules de la théorie des types que nous avons pris pour guide dans les recherches suivantes. Ces recherches ont pour objet les rapports qui existent entre la composition chimique et le volume spécifique, et la détermination des volumes spécifiques que l'on peut attribuer aux éléments contenus dans les combinaisons.

Les combinaisons isomériques appartenant au même type ont le même volume spécifique, soit qu'elles contiennent de l'hydrogène basique ou que l'hydrogène tout entier s'y trouve sous forme de radicaux (§ IV). Je crois pouvoir en conclure que l'hydrogène, dans les combinaisons différentes, possède toujours le même volume spécifique à la température de l'ébullition. D'un autre côté, nous avons établi que dans les séries homologues les plus diverses à la différence des formules C^2H^2 correspond toujours sensiblement la même différence des volumes spécifiques (§ III), et que le carbone peut remplacer l'hydrogène sans changement du volume (§ VI); j'en conclus que le volume spécifique du carbone contenu dans les combinaisons liquides à leurs températures d'ébullition est toujours le même et égal à celui de l'hydrogène.

Or, comme la différence des volumes spécifiques, qui correspond à la différence C^2H^2 des formules, est en moyenne $= 22$ (§ III), le volume spécifique de C et celui de H deviennent $= \frac{22}{4} = 5,5$.

Dans l'acétone et dans l'aldéhyde, l'oxygène tout entier

est contenu dans le radical. En soustrayant du volume spécifique de l'acétone $C^6H^6O^2$ (77,3-77,6) le volume de C^6H^6 (66), on trouve 11,3-11,6 pour le volume de O^2, ou 5,7-5,8 pour le volume spécifique de O. En soustrayant du volume spécifique de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ (56,0-56,9) le volume de C^4H^4 (44) on trouve 12,0-12,9 pour le volume de O^2, ou 6,0-6,5 pour le volume spécifique de O. J'adopte 6,1 comme le nombre exprimant le volume spécifique de l'oxygène contenu dans les radicaux.

En soustrayant du volume spécifique de l'eau H^2O^2 (18,8) le volume de H^2 (11), on trouve 7,8 pour le volume de O^2, et 3,9 comme le volume spécifique de l'oxygène contenu dans une combinaison en dehors du radical, à la place qu'il occupe dans l'eau.

§ IX. — Nous supposons, en conséquence, qu'une combinaison liquide contient, à sa température d'ébullition,

C avec le volume spécifique, 5,5;

H avec le volume spécifique, 5,5;

O contenu dans un radical avec le volume spécifique, 6,1;

O contenu en dehors du radical avec le volume spécifique, 3,9.

Ces données théoriques permettent de calculer, à priori, les volumes spécifiques des substances liquides; les volumes spécifiques calculés s'accordent suffisamment avec ceux que l'on déduit des résultats des expériences. Les différences entre les nombres calculés et observés s'élèvent tout au plus à 4 pour 100 de la valeur totale.

SUBSTANCES.	FORMULES.	VOLUME SPÉCIFIQUE pour LE POINT D'ÉBULLITION. Observé	Calculé.
Benzol	$C^{12}H^{6} = \begin{cases} C^{12}H^{5} \\ H \end{cases}$	96,0-99,8	99,0
Cymol	$C^{20}H^{14} = \begin{cases} C^{20}H^{13} \\ H \end{cases}$	183,5-185,2	187,0
Naphtaline	$C^{20}H^{8} = \begin{cases} C^{20}H^{7} \\ H \end{cases}$	149,2	154,0
Butyle	$C^{16}H^{18} = \begin{cases} C^{8}H^{9} \\ C^{8}H^{9} \end{cases}$	184,5-186,6	187,0
Hydrure d'acétyle	$C^{4}H^{4}O^{2} = \begin{cases} C^{4}H^{3}O^{2} \\ H \end{cases}$	56,0-56,9	56,2
Hydrure de valéryle	$C^{10}H^{10}O^{2} = \begin{cases} C^{10}H^{9}O^{2} \\ H \end{cases}$	117,3-120,3	122,2
Hydrure de benzoïle	$C^{14}H^{6}O^{2} = \begin{cases} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{cases}$	118,4	122,2
Hydrure de cumyle	$C^{20}H^{12}O^{2} = \begin{cases} C^{20}H^{11}O^{2} \\ H \end{cases}$	189,2	188,2
Acétone	$C^{6}H^{6}O^{2} = \begin{cases} C^{4}H^{3}O^{2} \\ C^{2}H^{3} \end{cases}$	77,3-77,6	78,2
Eau	$H^{2}O^{2} = \begin{cases} H \\ H \end{cases} O^{2}$	18,8	18,8
Alcool méthylique	$C^{2}H^{4}O^{2} = \begin{cases} C^{2}H^{3} \\ H \end{cases} O^{2}$	41,9-42,2	40,8
Alcool éthylique	$C^{4}H^{6}O^{2} = \begin{cases} C^{4}H^{5} \\ H \end{cases} O^{2}$	61,8-62,5	62,8
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^{2} = \begin{cases} C^{10}H^{11} \\ H \end{cases} O^{2}$	123,7-124,4	128,8
Alcool phénylique	$C^{12}H^{6}O^{2} = \begin{cases} C^{12}H^{5} \\ H \end{cases} O^{2}$	103,6-104,0	103,8
Alcool benzylique	$C^{14}H^{8}O^{2} = \begin{cases} C^{14}H^{7} \\ H \end{cases} O^{2}$	123,7	128,8
Ether éthylique	$C^{8}H^{10}O^{2} = \begin{cases} C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{cases} O_{2}$	105,6-106,4	106,8
Acide formique	$C^{2}H^{2}O^{4} = \begin{cases} C^{2}HO^{2} \\ H \end{cases} O^{2}$	40,9-41,8	42,0
Acide acétique	$C^{4}H^{4}O^{4} = \begin{cases} C^{4}H^{3}O^{2} \\ H \end{cases} O^{2}$	63,5-63,8	64,0
Acide propionique	$C^{6}H^{6}O^{4} = \begin{cases} C^{6}H^{5}O^{2} \\ H \end{cases} O^{2}$	85,4	86,0

SUBSTANCES.	FORMULES.	VOLUME SPÉCIFIQUE pour LE POINT D'ÉBULLITION.	
		Observé.	Calculé.
Acide butyrique.....	$C^{8}H^{8}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\H\end{matrix}\right\} O^{2}$	106,4-107,8	108,0
Acide valérique......	$C^{10}H^{10}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\H\end{matrix}\right\} O^{2}$	130,2-131,2	130,0
Acide benzoïque......	$C^{14}H^{10}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\H\end{matrix}\right\} O^{2}$	126,9	130,0
Ac. acétique anhydre.	$C^{8}H^{6}O^{6} = \left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{4}H^{3}O^{2}\end{matrix}\right\} O^{2}$	109,9-110,1	109,2
Formiate de méthyle..	$C^{4}H^{4}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{2}HO^{2}\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} O^{2}$	63,4	64,0
Acétate de méthyle...	$C^{6}H^{6}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} O^{2}$	83,7-85,8	86,0
Formiate d'éthyle....	$C^{6}H^{6}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{2}HO^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	84,9-85,7	86,0
Acétate d'éthyle......	$C^{8}H^{8}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	107,4-107,8	108,0
Butyrate de méthyle..	$C^{10}H^{10}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} O^{2}$	125,7-127,3	130,0
Propionate d'éthyle...	$C^{10}H^{10}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{6}H^{5}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	125,8	130,0
Valérate de méthyle..	$C^{12}H^{12}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} O^{2}$	148,7-149,6	152,0
Butyrate d'éthyle.....	$C^{12}H^{12}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{8}H^{7}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	149,1-149,4	152,0
Acétate de butyle....	$C^{12}H^{12}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{8}H^{9}\end{matrix}\right\} O^{9}$	149,3	152,0
Formiate d'amyle....	$C^{12}H^{12}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{2}HO^{2}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} O^{2}$	149,4-150,2	152,0
Valérate d'éthyle.....	$C^{14}H^{14}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	173,5-173,6	174,0
Acétate d'amyle......	$C^{14}H^{14}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{4}H^{3}O^{2}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} O^{2}$	173,3-175,5	174,0
Valérate d'amyle.....	$C^{20}H^{20}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{10}H^{9}O^{2}\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} O^{2}$	244,1	240,0
Benzoate de méthyle..	$C^{16}H^{8}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\C^{2}H^{3}\end{matrix}\right\} O^{2}$	148,5-150,3	152,0
Benzoate d'éthyle.....	$C^{18}H^{10}O^{4} = \left\{\begin{matrix}C^{14}H^{5}O^{2}\\C^{4}H^{5}\end{matrix}\right\} O^{2}$	174,2-174,8	174,0

[illegible]	[illegible]	[illegible]	
		[illegible]	[illegible]
Benzoate d'amyle	$C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]} = \left\{ \begin{matrix} C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]} \\ C^{[illegible]}H^{[illegible]} \end{matrix} \right\} O^{[illegible]}$	[illegible]	[illegible]
Cinnamate d'éthyle	$C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]} = \left\{ \begin{matrix} C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{[illegible]} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix} \right\} O^{[illegible]}$	[illegible],3	[illegible],0
Salicylate ac. de méth.	$C^{[illegible]}H^{8}O^{6} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ C^{[illegible]}H^{4}O^{[illegible]} \\ H \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}$	[illegible]	[illegible],8
Carbonate d'éthyle	$C^{[illegible]}H^{[illegible]}O^{6} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{2}O^{2} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}$	138,8-139,[illegible]	13[illegible],8
Oxalate de méthyle	$C^{[illegible]}H^{6}O^{[illegible]} = \left\{ \begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ C^{4}O^{4} \\ C^{2}H^{3} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}$	116,3	11[illegible],0
Oxalate d'éthyle....	$C^{12}H^{[illegible]}O^{[illegible]} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{4}O^{4} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}$	166,8-1[illegible]	161,0
Succinate d'éthyle....	$C^{16}H^{[illegible]}O^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{5} \\ C^{8}H^{4}O^{4} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} O^{2} \\ O^{2} \end{matrix}$	209,0	205,0

Les régularités qui ont été énoncées dans les paragraphes précédents concernant les volumes spécifiques des combinaisons renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, se retrouvent et se confirment en quelque sorte pour les combinaisons renfermant du soufre, du chlore, de l'azote, etc. C'est ce que nous allons établir maintenant.

Combinaisons contenant du soufre.

§ X. — Les données suivantes sont relatives aux volumes spécifiques des substances renfermant du soufre au nombre de leurs éléments.

SUBSTANCES.	FORMULES.	POIDS atomiq.	DENSITÉS.	VOLUME SPÉCIFIQ[illegible] pour le point d'ébu[illegible]
Sulfure de carbone...	C^2S^4	76	Pierre 1,293; Gay-Lussac 1,291 à 0°...........	62,2-62,4 à 4[illegible]
Mercaptan éthylique.	$C^4H^6S^2$	62	Zeise 0,841 à 15°; Liebig 0,834 à 21°..........	76,0-76,1 à 3[illegible]
Mercaptan amylique.	$C^{10}H^{12}S^2$	104	Krutzch 0,852; Kopp 0,855 à 0°...........	140,1-140,5 à 12[illegible]
Sulfure de méthyle...	$C^4H^6S^2$	62	Regnault 0,844 à 21°....	75,7 à 4[illegible]
Sulfure d'éthyle......	$C^8H^{10}S^2$	90	Regnault 0,844; Pierre 0,837 à 0°...........	120,5-121,5 à 9[illegible]
Disulfure de méthyle.	$C^4H^6S^4$	94	Cahours 1,065; Pierre 1,064 à 0°...........	100,6-100,7 à 11[illegible]
Acide sulfureux......	S^2O^4	64	Pierre 1,491 à — 20°,5..	43,9 à —8[illegible]
Sulfite d'éthyle.......	$C^8H^{10}S^2O^6$	138	Pierre 1,106; Ebelmen et Bouquet 1,102 à 0°....	148,8-149,5 à 16[illegible]

Ces nombres démontrent : 1° que pour les combinaisons contenant du soufre la différence des volumes spécifiques, qui correspond à la différence C^2H^2 dans les composés homologues, est = 22.

Mercaptan éthylique..	$C^4H^6S^2$	76,0- 76,1	Différence.
Mercaptan amylique..	$C^{10}H^{12}S^2$	140,1-140,5	$3 \times 21{,}5$
Sulfure de méthyle...	$C^4H^6S^2$	75,7	$2 \times 22{,}6$
Sulfure d'éthyle.....	$C^8H^{10}S^2$	120,5-121,5	

2°. Que les combinaisons isomères qui appartiennent au même type, possèdent le même volume spécifique :

Mercaptan éthylique...	$C^4H^6S^2$	76,0-76,1
Sulfure de méthyle....	$C^4H^6S^2$	75,7

Si l'on admet pour le soufre le volume spécifique 11,3, lorsque cet élément remplace l'oxygène du type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$, on peut calculer le volume spécifique des combinaisons sulfureuses d'après les considérations que nous avons dévelop-

pées plus haut. Les nombres théoriques que l'on obtient ainsi s'accordent suffisamment bien avec ceux que l'on déduit des expériences.

Le volume spécifique du soufre paraît être plus grand lorsque cet élément remplace l'oxygène dans un radical. En effet, le volume spécifique du sulfure de carbone est de 62,2 à 62,4, d'après les données expérimentales. Or la formule de ce composé doit être écrite $C^2 S^2 S^2$, et si l'on adopte pour le volume spécifique du carbone le nombre 5,5; pour celui du soufre placé en dehors du radical 11,3, on arrive pour le volume spécifique du soufre contenu dans le radical au chiffre 14,3 à 14,4.

Combinaisons contenant du chlore.

§ XI. — Pour ces combinaisons, les volumes spécifiques que l'on peut déduire des données expérimentales sont les suivants :

SUBSTANCES.	FORMULE.	POIDS atomique.	DENSITÉS.	VOLUME SPÉCIFIQUE pour le point d'ébullition.
Éthylène dichloré	$C^4H^2Cl^2$	97,0	Regnault 1,249 à 15°	79,9 à 37°
Chlorure de carbone	C^4Cl^4	166,0	Regnault 1,649; Pierre 1,649 à 0°	115,4 à 123
Chlorure d'éthylène	$C^4H^4Cl^2$	99,0	Pierre 1,280; Regnault 1,273; Liebig 1,271 à 0°	85,8-86,4 à 85
Chlorure d'éthylène monochloré	$C^4H^3Cl^3$	133,5	Regnault 1,446; Pierre 1,422 à 0°	105,4-107,2 à 115
Chlor. d'éthylène dichloré	$C^4H^2Cl^4$	168,0	Pierre 1,612; Regnault 1,602 à 0°	120,7-121,4 à 137
Chlorure d'éthylène trichloré	C^4HCl^5	202,5	Pierre 1,663 à 0°	143,0 à 154
Chlorure de butylène	$C^8H^8Cl^2$	127,0	Kolbe 1,130; Kopp 1,095 à 0°	129,5-233,7 à 123
Chlorure de méthyle monochloré	$C^2H^2Cl^2$	85,0	Regnault 1,343 à 18°	64,5 à 30,5
Chloroforme	C^2HCl^3	119,5	Pierre 1,525; Regnault 1,520; Liebig 1,510 à 0°	84,8-85,7 à 62
Chlorure de carbone	C^2Cl^4	154,0	Pierre 1,630; Riche 1,589 à 0°	104,3-107,0 à 78
Chlorure d'éthyle	C^4H^5Cl	64,5	Pierre 0,921; Thenard 0,881 à 0°	71,2-74,5 à 11
Chlor. d'éthyle monochloré	$C^4H^4Cl^2$	99,0	Pierre 1,241; Regnault 1,999 à 0°	86,9-89,9 à 64
Chlorure d'éthyle dichloré	$C^4H^3Cl^3$	133,5	Regnault 1,398; Pierre 1,347 à 0°	105,6-109,7 à 75
Chlorure d'amyle	$C^{10}H^{11}Cl$	106,5	Pierre 0,896; Kopp 0,886 à 0°	135,4-137,0 à 102
Chloral	$C^4HCl^3O^2$	147,5	Liebig 1,525; Kopp 1,518 à 0°	108,4-108,9 à 96
Chlorure d'acétyle	$C^4H^3O^2Cl$	78,5	Gerhardt 1,141; Kopp 1,131 à 0°.7	74,4-75,2 à 55
Chlorure de benzoïle	$C^{14}H^5O^2Cl$	140,5	Cahours 1,265; Kopp 1,232 à 0°	134,2-137,8 à 198

§ XII. — En comparant ces nombres, on verra que pour les combinaisons contenant du chlore, comme pour les précédentes, la différence des volumes spécifiques qui correspond à la différence C^2H^2 des composés homologues, est = 22. J'en citerai quelques exemples.

Chlorure d'éthyle	$C^4 H^5 Cl$	71,2- 74,5
Chlorure d'amyle	$C^{10} H^{11} Cl$	135,4-137,0
Chlorure de méthyle monochloré	$C^2 H^2 Cl^2$	64,5
Chlorure d'éthyle monochloré	$C^4 H^4 Cl^2$	85,9- 89,9
Chloroforme	$C^2 H Cl^3$	84,8- 85,7
Chlorure d'éthyle dichloré	$C^4 H^3 Cl^3$	105,6-109,7
Chlorure d'éthylène	$C^4 H^4 Cl^2$	85,8- 86,4
Chlorure de butylène	$C^8 H^8 Cl^2$	129,5-133,7

On peut adopter pour le volume spécifique du chlore le chiffre 22,8. Ce chiffre peut être déduit de considérations analogues à celles que nous avons fait valoir pour la détermination du volume spécifique du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Il permet de calculer le volume spécifique des combinaisons chlorées. Les nombres que l'on obtient ainsi s'accordent suffisamment avec ceux que l'on déduit des expériences elles-mêmes.

Combinaisons renfermant du brome et de l'iode.

§ XIII. — La comparaison des volumes spécifiques de ces composés confirme encore la règle que nous avons établie plus haut : à savoir que la différence des volumes spécifiques de deux combinaisons qui ne diffèrent elles-mêmes que par les éléments de C^2H^2, est assez exactement représentée par le chiffre 22.

Du volume spécifique d'un certain nombre de composés bromés on déduit pour le volume spécifique du brome le chiffre 27,8.

De même, les données relatives aux volumes spécifiques

d'un certain nombre de combinaisons iodées permettent d'attribuer à l'iode le volume spécifique 37,5.

Chlorures et bromures inorganiques.

§ XIV. — Les volumes spécifiques des substances suivantes pour lesquelles la dilatation a été déterminée, donnent lieu à quelques considérations dignes d'intérêt.

SUBSTANCES.	FORMULES	POIDS atomique.	DENSITÉS.	VOLUME SPÉCIFIQUE au point d'ébullit
Chlorure de soufre.	S^2Cl	67,5	Kopp 1,706 à 0°......	45,7 à 140
Chlorure de phosphore..	PCl^3	137,5	Pierre 1,616 à 0°.....	93,9 à 78
Bromure de phosphore..	PBr^3	271,0	Pierre 2,925 à 0°.....	108,6 à 175
Chlorure de silicium. ..	$SiCl^3$	127,8	Pierre 1,524 à 0°.....	91,6 à 59
Bromure de silicium....	$SiBr^3$	261,3	Pierre 2,813 à 0°......	108,2 à 153
Chlorure d'arsenic......	$AsCl^3$	181,5	Pierre 2,205 à 0°......	94,8 à 133
Chlorure d'antimoine. ..	$SbCl^3$	226,8	Kopp 2,676 à 73°,2...	97,0 à 223
Bromure d'antimoine...	$SbBr^3$	360,3	Kopp 3,641 à 90°.....	114,0 à 275
Chlorure d'étain........	$SnCl^2$	129,0	Pierre 2,267 à 0°......	65,7 à 115
Chlorure de titane......	$TiCl^2$	96,0	Pierre 1,761 à 0°.	63,0 à 136

Rappelons d'abord que le volume spécifique de Cl a été admis = 22,8 (§ XII), et le volume spécifique de S = 11,3, dans la plupart des combinaisons du soufre (§ X). Or le nombre qui se déduit, d'après ces suppositions, pour le volume spécifique de S^2Cl ($2 \times 11,3 + 22,8 = 45,4$) est à peu près le même que le volume spécifique de S^2Cl, d'après les données expérimentales (45,7 pour le point d'ébullition).

J'ai admis, pour les points d'ébullition des combinaisons organiques, le volume spécifique de Cl = 22,8 (§ XII), et le volume spécifique de Br = 27,8 (§ XIII). Une combinaison contenant xBr à la place de xCl contenus dans une autre combinaison, doit avoir un volume spécifique plus grand de $x \times 5$. Ce point se vérifie encore pour les chlorures et les bromures inorganiques.

		Différence.
PBr^3. . . .	108,6	14,7 = 3 × 4,9
PCl^3. . . .	93,9	
$SiBr^3$. . . .	108,2	16,6 = 3 × 5,5
$SiCl^3$. . . .	91,6	
$SbBr^3$. . . .	114,0	17,0 = 3 × 5,7
$SbCl^3$. . . .	97,0	

Il ne faut pas oublier que les erreurs des déterminations des volumes spécifiques se portent ici entièrement sur la différence qui est relativement petite.

Un fait digne de remarque, c'est l'égalité des volumes spécifiques de plusieurs des combinaisons dont il s'agit.

PCl^3. . .	93,9	PBr^3.	108,6	$SnCl^2$. .	65,7
$SiCl^3$. . .	91,6	$SiBr^3$.	108,2	$TiCl^2$. .	63,0
$AsCl^3$. .	94,8				

Cette concordance paraît démontrer que le phosphore et l'arsenic possèdent dans leurs combinaisons liquides, pour les points d'ébullition, le même volume spécifique (= 25 environ). De même le silicium (si on lui attribue le poids atomique 21,3) paraît avoir dans ses combinaisons liquides le même volume spécifique que l'arsenic et l'antimoine. L'étain et le titane encore paraissent posséder le même volume spécifique (= 18,7 environ).

§ XV. *Bases volatiles.* — Pour l'ammoniaque, qui bout d'après M. Bunsen à — 34 degrés, la densité et par conséquent le volume spécifique ne sont connus que pour une température assez élevée au-dessus du point d'ébullition. Parmi les autres bases dérivant de l'ammoniaque, l'aniline seule a été étudiée quant à la dilatation. Pour toutes les autres bases que je vais énumérer, le volume spécifique pour le point d'ébullition a été calculé d'après la dilatation de l'aniline.

SUBSTANCES.	FORMULES	POIDS atomique.	DENSITÉS.	VOLUME... pour le p...
Ammoniaque.........	NH^3	17	Faraday 0,76 à 10°; 0,731 à 15°,5......	22,4-...
Aniline..............	$C^{12}H^7N$	93	Kopp 1,036; Hofmann 1,033 à 0°.........	106,4-106,...
Éthylaniline.........	$C^{16}H^{11}N$	121	Hofmann 0,954 à 18°.	150,6
Diéthylaniline........	$C^{20}H^{15}N$	149	Hofmann 0,936 à 18°.	190,5
Éthylamine..........	C^4H^7N	45	Wurtz 0,696 à 8°. ...	65,3
Amylamine	$C^{10}H^{13}N$	87	Wurtz 0,750 à 18°...	125,0
Caprylamine.........	$C^{16}H^{19}N$	129	Squire 0,786 à 15°?..	190,0

(*) A 44-50° au-dessus du point d'ébullition.

Si l'on compare entre eux les volumes spécifiques des bases homologues de l'ammoniaque d'une part, et de l'autre ceux des bases homologues de l'aniline, on voit qu'à une différence de C^2H^2 dans la composition correspond encore dans ce cas une différence de 22 dans le volume spécifique.

En second lieu les volumes spécifiques de la caprylamine $C^{16}H^{19}N$, et de la diéthylamine $C^{20}H^{15}N$, étant sensiblement égaux, on en conclut encore que le carbone et l'hydrogène peuvent se remplacer sans changement de volume.

Pour la détermination du volume spécifique de l'azote, on doit prendre pour base les données relatives à l'aniline $C^{12}H^7N$, dont le volume spécifique pour la température de l'ébullition est de 106,8. Si de ce nombre on soustrait les volumes spécifiques de C^{12} et de H^5, on trouve $106 - (12 \times 5,5 + 7 \times 55) = 2,3$. C'est ce dernier nombre qu'il faut adopter comme exprimant le volume spécifique de l'azote.

Si l'on admet en outre, comme nous l'avons fait précédemment, que les volumes spécifiques de C et H sont de 5,5,

ıt calculer à l'aide de ces données les volumes spécifi-
es bases volatiles. On voit par le tableau suivant que
nbres ainsi obtenus s'accordent suffisamment avec
ui sont déduits des expériences.

BSTANCES.	FORMULES.	VOLUME SPÉCIFIQUE pour le point d'ébullition. Observé.	Calculé.
oniaque.....	$H^3N = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	22,4-23,3 (*)	18,8
amine.......	$C^4H^7 = \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	65,3	62,8
amine.......	$C^8H^{11}N = \left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	"	106,8
amine.......	$C^{10}H^{13}N = \left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	125,0	128,8
ylamine......	$C^{16}H^{19}N = \left\{\begin{matrix} C^{17}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	190,0	194,8
ne.	$C^{12}H^7N = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	106,4-106,8	106,8
aniline......	$C^{16}H^{11}N = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} N$	150,6	150,8
ylaniline....	$C^{20}H^{15}N = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} N$	190,5	194,8

A 44-50 degrés au-dessus du point d'ébullition.

Combinaisons contenant du cyanogène.

XVI. — Pour ces composés on trouve encore qu'une
ence des volumes spécifiques égale à 22 correspond

à la différence $C^2 H^2$ dans les formules des combinaisons homologues.

Cyanure de méthyle......	$C^4 H^3 Az$	54,3
Cyanure d'éthyle........	$C^6 H^5 Az$	77,2
Sulfocyanure de méthyle..	$C^4 H^3 Az S^2$	75,2-76,2
Sulfocyanure d'éthyle....	$C^6 H^5 Az S^2$	99,1

J'adopte le nombre 28 comme exprimant le volume spécifique du cyanogène.

On peut le déduire du volume spécifique du cyanure de méthyle ou de cyanure de phényle, et il est à remarquer que ce chiffre 28 exprime aussi le volume spécifique du cyanogène liquide au point d'ébullition.

Combinaisons contenant de l'acide hypo-azotique.

§ XVII. — La règle relative à l'accroissement du volume spécifique pour une différence de $C^2 H^2$ dans les formules des combinaisons homologues, se trouve encore confirmée pour les combinaisons qui renferment de l'acide hypo-azotique. Du volume spécifique de ces composés, on peut déduire celui de l'acide hypo-azotique, que l'on trouve égal à 33. Le même chiffre exprime le volume spécifique de l'acide hypo-azotique libre, pour le point d'ébullition.

Considérations générales sur les volumes spécifiques des liquides.

§ XVIII. — En terminant, je veux appeler l'attention sur quelques questions qui ont été soulevées dans ce Mémoire.

Nous avons vu qu'il fallait attribuer à l'oxygène, au soufre et à l'azote des volumes spécifiques différents, suivant la place qu'occupent ces éléments dans les combinaisons, et surtout suivant la forme sous laquelle ils y sont contenus. Ces différences des volumes spécifiques tiennent-elles pour l'oxygène et pour le soufre aux états allotropiques que peuvent revêtir ces éléments? Cela est possible; mais on ne saurait rien affirmer à cet égard.

En ce qui concerne l'azote, nous lui avons attribué un volume spécifique = 2,3 dans les bases ammoniacales. Mais, lorsqu'il est contenu dans des composés sous forme de cyanogène, son volume spécifique est différent ; du moins le volume spécifique du cyanogène ne représente-t-il pas la somme des volumes spécifiques de deux molécules de carbone et de la molécule d'azote qui y sont contenus. Cela prouve que le même élement peut entrer dans des combinaisons différentes avec un volume spécifique différent.

On arrive au même résultat en partant d'un point de vue différent.

Si le volume spécifique de chacun des éléments était toujours le même, évidemment les volumes spécifiques des combinaisons ne dépendraient que des formules empiriques, et le mode de groupement des atomes ou la constitution rationnelle serait une circonstance indifférente à ce point de vue. Or nous savons qu'il n'en est point ainsi, et que les régularités sur lesquelles nous avons appelé l'attention, ne se montrent que pour des substances qui appartiennent au même type. Et remarquons qu'il ne s'agit pas ici du caractère chimique dans le sens ordinairement attribué à ce mot ; c'est-à-dire des propriétés fondamentales, du caractère acide ou basique ; il s'agit de la constitution moléculaire. Quelques exemples feront comprendre cette distinction. Nous avons vu que le carbone peut remplacer l'hydrogène sans changement de volume. Il en est ainsi

		Vol. spécifique.
Pour la butylamine........	$C^8 H^{11} Az$	106,8
Et l'amyline..............	$C^{12} H^7 Az$	106,8
Pour la caprylamine.......	$C^{16} H^{19} Az$	194,8
Et la diéthylaniline........	$C^{20} H^{15} Az$	194,8
Pour le cyanure de butyle...	$C^{10} H^9 Az$	121,5
Et le cyanure de phényle...	$C^{14} H^5 Az$	121,5

Les corps qui montrent cette égalité des volumes spécifi-

ques, appartiennent au même type chimique. En voici d'autres qui ne remplissent plus ces conditions.

Ethylamine.............	$C^4 H^7 Az$	62,8
Cyanure d'éthyle..........	$C^6 H^5 Az$	77,5
Cyanure de butyle.........	$C^{10} H^9 Az$	121,5
Aniline.	$C^{12} H^7 Az$	106,8
Aniline.................	$C^{12} H^7 Az$	106,8
Cyanure de phényle.......	$C^{14} H^5 Az$	121,5

Les formules de ces substances montrent les mêmes relations que les précédentes; néanmoins nous ne constatons plus chez elles l'égalité des volumes spécifiques : cela tient à ce qu'elles appartiennent à des types chimiques différents. Pour des substances appartenant au même type, peu importe le caractère chimique des combinaisons; les régularités que nous avons signalées se confirmeront, qu'il s'agisse d'acides ou d'éthers, en un mot de substances douées des caractères les plus opposés, pourvu qu'elles appartiennent au même type.

On voit que les considérations relatives aux volumes spécifiques touchent aux questions les plus élevées et les plus ardues de la chimie organique, et qu'elles peuvent intervenir avec utilité lorsqu'il s'agit de déterminer le type chimique auquel appartient une combinaison ou une classe de combinaisons. Je vais donner la preuve de ce que j'avance.

La plupart des chimistes considèrent les acétones et les aldéhydes comme dérivant du type hydrogène $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. On envisage l'aldéhyde ordinaire comme l'hydrure d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$; quelques savants cependant ont proposé pour l'aldéhyde la formule

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3\\H\end{matrix}\right\}O^2,$$

rattachant cette substance au type eau. Les considérations

relatives aux volumes atomiques semblent indiquer qu'il faut donner la préférence à la premiere formule. En effet le volume spécifique de l'aldéhyde étant 56,0 à 56,9, celui de l'aldéhyde propionique serait de 78,0 à 78,9. Les données expérimentales assignent à son isomère l'acétone le volume spécifique 77,5 à 77,6. Si l'on calcule le volume spécifique de ces deux composés dans la supposition que l'oxygène y est contenu dans le radical, on arrive au chiffre 78,2 qui s'accorde sensiblement avec les précédents. Si l'oxygène était en dehors du radical, le volume spécifique calculé serait de 73,8 qui s'éloigne beaucoup de celui qu'ont donné les expériences.

Un mot sur les coïncidences singulières que l'on remarque souvent pour les volumes spécifiques des substances les plus diverses.

Gay-Lussac avait trouvé, il y a quarante ans, que les quantités d'alcool éthylique et de sulfure de carbone qui remplissent les mêmes volumes à l'état liquide au point d'ébullition, remplissent aussi le même volume à l'état de vapeur. En 1839, M. Persoz a de nouveau appelé l'attention sur ce fait, et plus tard, M. Schroeder a cru pouvoir formuler cette proposition générale : que les volumes spécifiques des combinaisons liquides, pour les points d'ébullition, sont égaux ou dans des rapports simples entre eux.

Le fait est qu'il existe beaucoup de substances très-diverses qui ont le même volume spécifique, sans que l'on puisse expliquer cette concordance par les relations de composition ou de formules que nous avons indiquées. En voici de nombreux exemples.

		Volume spécifique pour d'ébullition.
		Observé.
Eau	H^2O^2	18,8
Ammoniaque	H^3N	22,4-23,3 (*)
Alcool méthylique	$C^2H^4O^2$	41,9-42,2
Acide formique	$C^2H^2O^4$	40,9-41,8
Acide sulfureux	S^2O^4	43,9
Brome	Br^2	54,0-57,4
Cyanogène	$(C^2N)^2$	57,8-60,0 (**)
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$	56,0-56,9
Cyanure de méthyle	C^4H^3N	54,3
Bromure de méthyle	C^2H^3Br	58,2
Alcool éthylique	$C^4H^6O^2$	61,8-62,5
Acide acétique	$C^4H^4O^4$	63,5-63,8
Formiate de méthyle	$C^4H^4O^4$	63,4
Cyanate de méthyle	$C^4H^3NO^2$	»
Ethylamine	C^4H^7N	65,3
Sulfure de carbone	C^2S^4	62,2-62,4
Chlorure de méthyle monochloré	$C^2H^2Cl^2$	64,5
Iodure de méthyle	C^2H^3I	65,4-68,3
Acétone	$C^6H^6O^2$	77,3-77,6
Aldéhyde propionique	$C^6H^6O^2$	»
Cyanure d'éthyle	C^6H^5N	77,2
Sulfocyanure de méthyle	$C^4H^3NS^2$	75,2-78,2
Sulfure de méthyle	$C^4H^6S^2$	75,7
Acide propionique	$C^6H^6O^4$	85,4
Acétate de méthyle	$C^6H^6O^4$	83,7-85,8
Formiate d'éthyle	$C^6H^6O^4$	84,9-85,7
Chloroforme	C^2HCl^3	84,8-85,7
Chlorure d'éthyle monochloré	$C^4H^4Cl^2$	86,9-89,9
Chlorure d'éthylène	$C^4H^4Cl^2$	85,8-86,4

(*) A 44-50 degrés au-dessus du point d'ébullition.
(**) A 37-39 degrés au-dessus du point d'ébullition.

		Volume spécifique pour le point d'ébullition.	
		Observé.	Calculé.
l'éthyle.........	$C^4 H^5 I$	85,9-86,4	87,0
d'éthyle........	$C^6 H^5 NO^2$	84,3-84,8	85,3
l'éthyle.........	$C^4 H^5 NO^4$	83,3-83,5	82,5
mine...........	$C^6 H^9 N$	»	84,8
thylique.........	$C^8 H^{10} O^2$	105,6-106,4	106,8
butylique........	$C^8 H^{10} O^2$	»	106,8
phénylique.......	$C^{12} H^6 O^2$	103,6-104,0	106,8
aine............	$C^8 H^{11} N$	»	106,8
....	$C^{12} H^7 N$	106,4-106,8	106,8
utyrique.........	$C^8 H^8 O^4$	106,4-107,8	108,0
d'éthyle.........	$C^8 H^8 O^4$	107,4-107,8	108,0
cétique anhydre...	$C^8 H^6 O^6$	109,9-110,1	109,2
....	$C^4 HCl^3 O^2$	108,4-108,9	108,1
e d'éthyle dichloré.	$C^4 H^3 Cl^3$	105,6-109,7	106,9
e d'éthylène mono-é..............	$C^4 H^3 Cl^3$	105,4-107,2	106,9
e de phosphore...	PBr^3	108,6	»
e de valéryle.....	$C^{10} H^{10} O^2$	117,3-120,3	122,2
e de benzoïle.....	$C^{14} H^6 O^2$	118,4	122,2
e de phényle.....	$C^{14} H^5 N$	121,6-121,9	121,5
d'éthyle.........	$C^8 H^{10} S^2$	120,5-121,5	121,6
e de méthyle.....	$C^{12} H^{12} O^4$	148,7-149,6	152,0
te d'éthyle.......	$C^{12} H^{12} O^4$	149,1-149,4	152,0
de butyle........	$C^{12} H^{12} O^4$	149,3	152,0
te d'amyle........	$C^{12} H^{12} O^4$	149,4-150,2	152,0
te de méthyle.....	$C^{16} H^8 O^4$	148,5-150,3	152,0
line.............	$C^{20} H^8$	149,2	154,0
d'éthyle........	$C^8 H^{10} S^2 O^6$	148,8-149,5	149,4
d'amyle.........	$C^{10} H^{11} I$	152,5-158,8	153,0
niline............	$C^{16} H^{11} N$	150,6	150,8
d'amyle.........	$C^{10} H^{11} NO^4$	148,4	148,5

On peut expliquer ces faits en admettant que les volumes

spécifiques de quelques éléments sont les mêmes. Il en est ainsi pour les volumes spécifiques de l'hydrogène et du carbone, pour ceux du brome et du cyanogène. Dans quelques cas aussi le volume spécifique d'un élément est égal au volume spécifique d'un gronpe d'autres éléments.

C'est ainsi que le volume spécifique d'un groupe de 4 équivalents de carbone ou d'hydrogène = 22, est sensiblement égal au volume spécifique du chlore = 22,8, etc.

D'ailleurs ces coïncidences entre les volumes spécifiques ne doivent pas étonner davantage que les concordances que l'on remarque souvent entre les poids atomiques des substances les plus hétérogènes. Le bioxyde d'azote n'a-t-il pas le même équivalent que l'acide formique (46); l'éther le même équivalent que l'alcool butylique (74) ; l'alcool phénylique le même poids atomique que le disulfure de méthyle (94)? L'égalité de ces poids atomiques et de beaucoup d'autres est un fait purement accidentel. Il peut en être de même pour les volumes spécifiques.

D'un autre côté, il se pourrait cependant que cette singulière concordance entre les volumes spécifiques, loin d'être le fait de quelque compensation accidentelle, ne fût que la conséquence d'une loi générale et encore inconnue. Des recherches ultérieures en décideront.

Action de l'Iodure d'éthyle sur le précipité blanc ; par M. Sonnenschein (1).

L'iodure d'éthyle réagit sur le précipité blanc ou chloroamidure de mercure $HgCl + HgAzH^2$. Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie un mélange de 2 parties de précipité blanc délayé dans l'eau avec 3 parties d'iodure d'éthyle, on obtient : 1° une solution aqueuse, 2° un

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CI, page 20 (nouvelle série, tome XXV, janvier 1857).

liquide oléagineux dense, et coloré en brun, 3° des cristaux jaunes.

La solution aqueuse renferme du chlorure de mercure, du chlorure d'ammonium, et une combinaison cristallisable de chlorure de mercure et de chlorhydrate d'éthyliaque. La liqueur est formée par de l'iodure d'éthyle, tenant en dissolution divers sels doubles. Ces sels doubles sont formés par des combinaisons d'iodure de mercure avec les iodures d'éthylammonium, de diéthylammoniun et de triéthylammonium.

Les cristaux jaunes, purifiés par des lavages à l'alcool absolu chaud, ressemblent à l'or mussif par leur couleur et leur aspect brillant. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther; l'iodure de potassium en dissout la plus grande partie, en laissant du mercure métallique. L'acide nitrique les décompose en laissant de l'iodure de mercure. L'oxyde d'argent, récemment précipité, les décompose en présence de l'eau, et en sépare de l'hydrate d'oxyde de tetréthylammonium qui reste en dissolution. D'après les analyses nombreuses qui ont été faites, on peut envisager ces cristaux comme une combinaison d'iodure de mercure avec de l'iodure de tetréthylammonium, et avec de l'iodure de mercurotréthylammonium, selon la formule

$$\left.\begin{matrix} I, \ (C^4 H^5)^4 Az \\ I, \left\{\begin{matrix} (C^4 H^5)^3 \\ C^4 (H^4 Hg) \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} + 7 Hg I.$$

Réaction du Chlorure de soufre sur les sels à acides organiques; par M. W. Heintz (1).

M. Heintz a constaté que le chlorure de soufre, en réagissant sur l'acétate de soude ou sur le benzoate de soude secs,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome C, page 370 (nouvelle série, tome XXIV), et *Poggendorff's Annalen*, tome XCVIII, page 458.

en dégage les acides à l'état anhydre et forme du chlorure et du sulfate avec dépôt de soufre.

$$\underbrace{4(\mathrm{NaO, C^4H^3O^3})}_{\text{Acétate de soude.}} + 3\mathrm{ClS} = 3\mathrm{NaCl} + \mathrm{NaO, SO^3} + 2\mathrm{S} + \underbrace{4\mathrm{C^4H^3O^3}}_{\text{Ac. acétique anhydre.}}$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches sur la diathermansie de quelques liquides colorés; par M. R. Franz (1).

Quelques expériences sur le passage de la chaleur d'une lampe à travers divers liquides colorés, ont conduit M. Franz à étudier directement l'action d'un certain nombre de liquides sur les diverses zones calorifiques du spectre solaire. Il a d'abord essayé d'opérer avec un spectre parfaitement pur, dans lequel les raies de Fraunhofer fussent visibles; mais il a dû renoncer à cette méthode à cause de la faiblesse des effets, et il a dû se servir du spectre médiocrement pur produit par un faisceau de lumière d'une certaine largeur reçu sur un bon prisme de flint. A quelque distance du prisme de flint se trouvait un vase de 63 millimètres d'épaisseur contenant le liquide expérimenté, muni de diaphragmes convenables pour que les dimensions de la portion transmise du spectre fussent toujours les mêmes. Des écrans mobiles, une pile thermo-électrique, un galvanomètre de Weber complétaient l'appareil. Un aimant, placé à quelque distance de manière à exercer sur

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CI, page 46, mai 1857.

l'aiguille du galvanomètre une action contraire à l'action terrestre, augmentait la sensibilité de l'instrument.

Dans ses expériences, M. Franz a divisé la partie visible du spectre en six zones égales, dont la première comprenait le rouge, la seconde l'orangé et le jaune, la troisième le vert et la limite du bleu, la quatrième le bleu, la cinquième l'indigo et la sixième le violet. Dans la portion invisible, formée par les rayons moins réfrangibles que les rayons rouges, il a distingué cinq zones égales aux précédentes. Il commençait chaque expérience par faire passer la chaleur à travers le vase vide, puis il la faisait passer à travers le vase plein de liquide. La différence des deux effets donnait évidemment la perte due à l'absorption du liquide, sans qu'il fût besoin de s'inquiéter du pouvoir absorbant des lames de verre par lesquelles le vase était fermé.

Le premier liquide étudié par M. Franz a été l'eau distillée. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR directe.	CHALEUR transmise par l'eau.	PERTE de chaleur rapportée à la chaleur directe.
Cinquième zone obscure...	0,83	0,00	1,00
Quatrième zone obscure...	3,01	0,11	0,96
Troisième zone obscure....	6,11	0,83	0,86
Deuxième zone obscure....	8,77	1,66	0,81
Première zone obscure.....	11,81	5,93	0,50
Rouge....................	15,11	10,00	0,34
Jaune....................	10,78	7,53	0,30
Vert.....................	6,39	4,76	0,26
Bleu.....................	3,61	2,74	0,21
Indigo...................	1,95	1,76	0,09
Violet...................	0,85	0,75	0,10 (?)

Il faut ajouter que dans le spectre transmis par l'eau le maximum de chaleur ne se trouve pas au milieu du rouge,

mais plutôt dans l'orangé, comme l'ont reconnu tous les observateurs.

Dans les expériences subséquentes, M. Franz a comparé la chaleur transmise par divers liquides non pas à la chaleur directe, mais à la chaleur transmise par l'eau. Il n'a donc étudié que la partie visible du spectre et les trois premières zones de la partie invisible.

Liquides incolores. — Une dissolution concentrée de sel marin donne à peu près les mêmes résultats que l'eau. Elle est seulement un peu plus diathermane, surtout pour les rayons calorifiques obscurs.

L'alcool est un peu plus diathermane que l'eau pour les rayons les moins réfrangibles, et un peu moins diathermane pour les rayons les plus réfrangibles. On jugera de la différence par le tableau suivant.

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		DIFFÉRENCE.
	Par l'alcool.	Par l'eau.	
Troisième zone obscure...	1,22	0,83	0,39
Deuxième zone obscure....	3,01	1,66	1,35
Première zone obscure.....	7,62	5,93	1,69
Rouge....................	11,71	10,00	1,71
Jaune....................	7,25	7,53	— 0,28
Vert.....................	4,15	4,76	— 0,61 (?)
Bleu.....................	2,13	2,74	— 0,61
Indigo...................	0,91	1,76	— 0,85
Violet...................	0,37	0,75	?

Une solution d'esculine a donné les résultats suivants, la chaleur transmise par l'eau étant supposée la même que dans le tableau précédent.

Deuxième zone obscure	[illegible]
Première zone obscure	[illegible]
Rouge	10,00
Jaune	7,00
Vert	5,17
Bleu	1,54
Indigo	0,00
Violet	0,00

Liquides bleus. — Une solution concentrée de sulfate de cuivre à la température de 12 degrés laisse passer trop peu de chaleur pour se prêter aux expériences. Un mélange d'une partie de cette dissolution avec 9 parties d'eau donne les résultats suivants :

ZONE DE SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution.	
Deuxième zone obscure	1,66	0,00	1,00
Première zone obscure	5,93	0,10	0,98
Rouge	10,00	0,26	0,97
Jaune	7,53	2,40	0,68
Vert	4,76	3,87	0,19
Bleu	2,71	2,69	0,02
Indigo	1,76	1,22	0,31
Violet	0,75	0,55	0,25 (?)

10 gouttes de la dissolution concentrée dans 300 grammes d'eau suffisent pour donner à la liqueur un pouvoir absorbant très-différent de celui de l'eau. On obtient, en effet, les nombres suivants :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution.	
Troisième zone obscure.....	0,83	Très-faible.	0,99
Deuxième zone obscure....	1,66	1,22	0,38
Première zone obscure.....	5,93	4,15	0,30
Rouge....................	10,00	7,11	0,29
Jaune....................	7,53	6,38	0,15
Vert.....................	4,76	4,34 (?)	0,09
Bleu.....................	2,74	2,31	0,15
Indigo...................	1,76	1,54	0,12
Violet...................	0,75	0,38	?

Une solution de sulfate d'indigo se comporte d'une tout autre manière. Les rayons rouges sont transmis avec abondance; les rayons jaunes en très-grande partie arrêtés, et les rayons bleus sont tellement affaiblis, qu'ils n'ont plus d'effet calorifique sensible. Une partie de dissolution concentrée, diluée dans 99 parties d'eau, donne les nombres suivants :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution	
Troisième zone obscure...	0,83	0,30	0,64
Deuxième zone obscure....	1,66	0,85	0,49
Première zone obscure....	5,93	3,54	0,40
Rouge....................	10,00	6,00	0,40
Jaune....................	7,59	0,77	0,89
Vert.....................	4,76	0,31	0,93
Bleu.....................	2,74	0,00	1,00

Liquides verts. — Une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer à 12 degrés centigrades a donné les nombres suivants :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution.	
Deuxième zone obscure....	1,66	0,00	1,00
Première zone obscure.....	5,93	0,29	0,95
Rouge....................	10,00	1,72	0,83
Jaune....................	7,53	2,20	0,77
Vert.....................	4,76	1,18	0,75
Bleu.....................	2,74	0,20	0,93
Indigo...................	1,76	0,00	1,00

La même dissolution, étendue de neuf fois son poids d'eau a donné les nombres suivants :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution	
Troisième zone obscure....	0,83	0,00	1,00
Deuxième zone obscure....	1,66	0,28	0,83
Première zone obscure.....	5,93	2,28	0,62
Rouge....................	10,00	5,03	0,50
Jaune....................	7,53	5,20	0,31
Vert.....................	4,76	3,43	0,28
Bleu.....................	2,74	1,75	0,36
Indigo...................	1,76	0,83	0,53
Violet...................	0,75	0,00	1,00

Dans les deux cas, c'est dans le vert que la perte de chaleur a été le plus faible.

Liquides rouges en jaunes. — La liqueur rouge obtenue en projetant trois gouttes de perchlorure de fer et trois gouttes de sulfocyanure de potassium dans 300 grammes d'eau a donné les résultats suivants :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE Par l'eau.	CHALEUR TRANSMISE Par la dissolution.	EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
Troisième zone obscure....	0,83	0,00	1,00
Deuxième zone obscure....	1,66	0,90	0,46
Première zone obscure.....	5,93	5,00	0,16
Rouge....................	10,00	8,67	0,13
Jaune	7,53	3,61	0,52
Vert.....................	4,76	0,11	0,98
Bleu.....................	2,74	0,00	1,00

Les dissolutions concentrées de chromate neutre et de bichromate de potasse, dont la teinte est jaune ou orangée, transmettent en plus grande proportion que l'eau les rayons moins réfrangibles que le rouge, et arrêtent à peu près complétement les rayons plus réfrangibles que le bleu. Les résultats relatifs à ces deux dissolutions sont consignés dans le tableau suivant :

ZONE DU SPECTRE.	CHALEUR TRANSMISE		EXCÈS de la perte due à la dissolution rapporté à la chaleur transmise par l'eau.
	Par l'eau.	Par la dissolution.	
CHROMATE NEUTRE.			
Deuxième zone obscure ...	1,66	2,00	— 0,20
Première zone obscure.....	5,93	6,50	— 0,09
Rouge..................	10,00	9,60	+ 0,04
Jaune..................	7,53	6,50	+ 0,14
Vert..................	6,76	2,80	+ 0,41
Bleu..................	2,74	0,70	+ 0,75
Indigo................	1,76	0,00	+ 1,00
BICHROMATE.			
Troisième zone obscure....	0,83	0,2 (?)	?
Deuxième zone obscure...	1,66	2,18	— 0,31
Première zone obscure.....	5,93	7,10	— 0,19
Rouge..................	10,00	10,00	0,00
Jaune..................	7,53	6,37	+ 0,15
Vert..................	4,76	0,80	+ 0,83
Bleu..................	2,74	0,00	+ 1,00

Toutes ces expériences sont évidemment favorables à l'hypothèse de l'identité de la chaleur rayonnante et de la lumière.

Mémoire sur les valeurs numériques des constantes qui entrent dans l'expression de la chaleur dégagée par les courants;
par M. de Quintus Icilius (1).

La quantité de chaleur dégagée en un temps t par un courant d'intensité i, traversant un fil de résistance r, est représentée, comme on sait, par la formule

$$q = ai^2 rt.$$

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CI, page 69, mai 1857.

La valeur de la constante a dépend des unités qu'on adopte pour mesurer i et r; si l'on choisit le système d'unités absolues proposé par M. Weber, la constante a prend une valeur particulière dont la détermination est l'objet du travail de M. de Quintus Icilius.

On peut déduire une première détermination de cette constante des expériences de M. Lenz. D'après ce physicien, un courant d'une intensité suffisante pour décomposer pendant une heure $22^{\text{millig}},065$ d'eau dégage la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré Réaumur la température de 1 gramme d'eau, en traversant pendant $57'30''$ un fil dont la résistance est égale à celle d'un fil de cuivre de $1^{\text{m}},938$ de longueur et $0^{\text{mm}},85$ de diamètre (1). D'autre part, M. Weber a démontré qu'un courant d'intensité égale à l'unité électromagnétique décompose en 1 seconde $0^{\text{millig}},009376$ d'eau (2), et que la résistance d'un fil de cuivre de 1 millimètre de longueur et du poids de 1 milligramme est égale, en moyenne, à deux millions de fois son unité de résistance (3). En combinant ces résultats avec ceux de M. Lenz, on obtient, pour déterminer la valeur de a, la formule

$$a = \frac{1}{912000000} \quad (4).$$

Mais, il résulte des recherches théoriques de M. Clausius que la chaleur dégagée par un courant peut être repré-

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXI, page 180.

(2) *Poggendorff's Annalen*, tome LV, page 181.

(3) *Poggendorff's Annalen*, tome XC, page 241.

(4) Il n'est pas inutile de rappeler ici quelles sont les unités adoptées par M. Weber. L'unité de courant est le courant qui, traversant un circuit fermé de longueur égale à l'unité, et agissant sur une aiguille aimantée dont le moment magnétique est égal à l'unité, placée à une très-grande distance, donne naissance par cette action à un couple dont le moment est égal à l'unité divisée par le cube de la distance.

L'unité de résistance est la résistance d'un circuit fermé dont l'aire est égale à l'unité de surface, et dans lequel il se développerait un courant égal

sentée par la formule

$$q = AlJ^2,$$

où A représente l'inverse de l'équivalent mécanique de la chaleur, l et J la résistance et l'intensité du courant exprimés au moyen d'unités particulières différentes de celles de M. Weber. D'ailleurs, ces unités sont telles, que le produit de la résistance par le carré de l'intensité est le même que si l'on adopte les unités de M. Weber, pourvu qu'on prenne, comme ce dernier physicien, le millimètre et le milligramme pour unités de longueur et de poids. Il suit de là que l'on a

$$a = A,$$

ou, en mettant pour A sa valeur déduite des expériences de M. Joule, et rapportée au millimètre et au milligramme,

$$a = \frac{1}{414900000},$$

valeur quatre à cinq fois plus petite que celle qui se déduit des expériences de M. Lenz.

La théorie mécanique de la chaleur est aujourd'hui trop bien établie pour qu'on puisse expliquer cette contradiction autrement que par l'inexactitude des expériences de M. Lenz, ou plutôt par l'incertitude des valeurs qu'il a fallu attribuer à divers éléments et surtout aux résistances pour déduire de ces expériences une valeur de a. De nouvelles expériences étaient donc tout à fait à désirer.

L'appareil nécessaire à ces expériences devait comprendre une pile, un galvanomètre, un rhéostat pour corriger les petites variations d'intensité du courant, et un calorimètre contenant le fil dont on devait étudier l'échauffement.

à l'unité, si dans un lieu où l'intensité magnétique absolue serait égale à l'unité on faisait mouvoir ce conducteur de manière que son plan, d'abord parallèle à l'aiguille d'inclinaison, lui devînt ensuite perpendiculaire.

L'unité de longueur et l'unité de force de M. Weber sont le millimètre et le milligramme.

Le galvanomètre était un galvanomètre de Weber, à l'aide duquel M. de Quintus Icilius avait exécuté une série d'expériences préliminaires pour déterminer la valeur numérique du coefficient par lequel on devait multiplier les indications du galvanomètre pour exprimer les intensités au moyen de l'unité absolue définie plus haut. Le rhéostat n'avait rien de particulier. Le calorimètre était un vase en cuivre mince, généralement plein d'eau, placé à l'intérieur d'un plus grand vase qui était lui-même environné d'eau à une température constante. On a employé deux calorimètres de dimensions différentes; on les a remplis tantôt avec de l'eau, tantôt avec de l'alcool, tantôt avec de l'essence de térébenthine, et l'on y a placé tántôt des fils de cuivre, tantôt des fils de platine dont la résistance avait été soigneusement comparée avec celle des fils-étalons que M. Weber avait étudiés dans son travail sur la mesure absolue des résistances. La résistance de ces fils était donc facile à exprimer au moyen de l'unité définie plus haut.

La marche de chaque experience était la suivante. On commençait par déterminer la position d'équilibre de l'aiguille galvanométrique par sept observations séparées par des intervalles égaux à la durée d'une oscillation de l'aiguille; puis, on faisait passer le courant en introduisant dans le circuit, au lieu du fil du calorimètre, un fil d'égale résistance; et en ouvrant ou fermant le circuit à des époques convenables, on amenait rapidement l'aiguille à se fixer dans sa position d'équilibre. Au bout de ces diverses opérations, dont la durée était seulement de deux minutes, on faisait, à l'aide d'un commutateur, passer le courant dans le fil du calorimètre, et on observait les indications du thermomètre de deux minutes en deux minutes pendant une heure. Durant chaque période de deux minutes, on observait le galvanomètre aux époques 12″, 24″, 36″, 48″, 72″, 84″, 96″ et 108″, et à l'époque 60″ on faisait agir le rhéostat s'il était nécessaire. Ces diverses observations donnaient les

éléments du calcul de la chaleur dégagée et de l'intensité correspondante. On a tenu compte du changement de résistance des fils dû à leur variation de température, qu'on avait déterminé par des expériences préalables; mais on a rencontré une autre cause d'erreur qu'il a été plus difficile de corriger et qui a dû affecter sensiblement l'exactitude des résultats. En mesurant la résistance des fils, après les avoir soumis un assez grand nombre de fois à l'action calorifique du courant, on a trouvé une valeur plus grande qu'avant les expériences. La différence s'est élevée quelquefois jusqu'au trentième de la valeur totale. Il est clair qu'on a dû considérer comme la résistance réelle la moyenne de la résistance primitive et de la résistance finale, mais que ce mode de correction est très-incertain.

M. de Quintus Icilius a exécuté avec le calorimètre à eau douze séries d'expériences, qui ont donné, pour valeur de la constante a, les fractions qu'on obtiendrait en divisant par 10 000 000 000 les nombres suivants :

2,573	[illegible]85	2,619	2,571
2,492	2,490	2,556	2,761
2,544	2,414	2,860	2,590

On a donc en moyenne

$$a = \frac{2,551}{10000000000}.$$

Or on a vu plus haut que la théorie mécanique de la chaleur conduisait à la formule

$$a = \frac{1}{4149000000} = \frac{2,407}{10000000000}.$$

Ces deux valeurs ne sont pas exactement égales entre elles, mais leur différence n'excède pas les limites d'incertitude que comporte le grand nombre d'éléments qu'on a dû déterminer et la difficulté de leur détermination.

Note sur les sons produits par la combustion des gaz (1).

Le son produit par la flamme de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone ou de tout autre gaz combustible entouré d'un tube de verre, est un phénomène bien connu des physiciens, et depuis les expériences publiées en 1818 par M. Faraday dans le tome V du *Journal of Science and the Arts*, on s'accorde généralement à l'expliquer par des explosions successives dues à la combinaison périodiquement intermittente de l'oxygène avec le gaz.

En étudiant les diverses conditions du phénomène, M. Tyndall a eu occasion de faire quelques observations intéressantes.

Premièrement il a remarqué que la hauteur de la flamme a une grande influence. Le son produit est toujours un des sons que peut rendre le tube avec lequel on expérimente, mais il peut être le son fondamental ou un de ses harmoniques suivant la hauteur donnée à la flamme.

M. Schaffgotsch a annoncé que si l'on chantait à l'unisson de la flamme et à peu de distance, la flamme paraissait agitée d'un vif mouvement et pouvait s'éteindre. En répétant cette expérience avec une sirène, M. Tyndall a trouvé que l'assertion de M. Schaffgotsch n'était pas complétement exacte. Lorsque le son de la sirène approche du son de la flamme, une vive agitation s'observe dans celle-ci, mais cette agitation disparaît lorsque l'unisson est parfait et reparaît dès que le son de la flamme a dépassé celui de la sirène. Cette agitation n'est autre chose que la suite des battements rendue visible. En substituant un diapason à la sirène, l'oreille entend distinctement les battements aux instants où l'œil voit la flamme s'allonger subitement. L'expérience est très-propre à être répétée en public devant un auditoire nombreux.

---

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome XIII, page 473 (juin 1857).

Le fait suivant n'est pas moins curieux. Il peut arriver qu'une flamme de gaz brûle dans un tube sans donner naissance à un son. Si l'on produit dans le voisinage un son de même hauteur que le son propre du tube, le son dû à la flamme se fait entendre immédiatement et persiste après que le son excitateur a cessé. Le phénomène inverse peut également se produire. On peut avec la voix ou par le son d'un instrument arrêter le son d'une flamme, comme on peut le développer.

La flamme qui produit un son est en apparence constante, mais il est facile de reconnaître qu'elle varie en réalité périodiquement, comme il est nécessaire pour que la production du son soit concevable. Il suffit de passer rapidement au devant de l'œil un miroir dans lequel on regarde l'image de la flamme. Si la flamme brûle librement à l'air sans être environnée d'un tube, ou si, étant environnée d'un tube, elle ne produit pas de son, lorsqu'on déplace le miroir, l'image de la flamme se change en un jet de lumière continu. Mais dès que la flamme produit un son, le jet de lumière continu est remplacé par une série de flammes distinctes, séparées par des intervalles obscurs. L'expérience peut être montrée à un auditoire nombreux en projetant l'image de la flamme sur un écran à l'aide d'une lentille et recevant sur un miroir mobile les rayons réfractés par la lentille (1).

Expériences sur un cas d'induction où serait nulle l'action électrodynamique exercée par l'aimant inducteur si le circuit était traversé par un courant; par M. Felici (2).

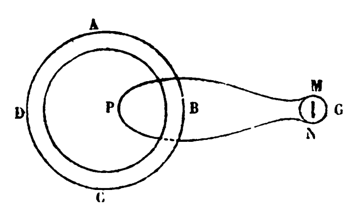
Ce cas est celui de l'expérience bien connue de Gay-Lussac et Welter sur un aimant de forme circulaire; les

---

(1) M. Wheatstone avait déjà fait des expériences analogues. (*Voyez* les *Transactions philosophiques* pour 1834, page 186.)

(2) *Nuovo Cimento*, tome II.

calculs de Savary ont fait de cette expérience une des bases de la théorie d'Ampère. M. Felici a construit avec un fil de fer très-fin et très-doux un anneau de 2 mètres de rayon extérieur et de $1^m,60$ de rayon intérieur; autour de cet anneau il a enroulé un fil de cuivre couvert de soie, à l'aide duquel il a pu l'aimanter sans développer de polarité sensible en aucun de ses points. Il a réuni les deux extrémités d'un galvanomètre par un fil passant à l'intérieur de l'anneau, comme l'indique la figure ci-jointe, où G est le gal-



vanomètre, MPN le fil conducteur et ABCD l'anneau. L'aimantation instantanée de l'anneau a déterminé un courant induit dans le galvanomètre. Aucun courant n'a été induit lorsque le fil MPN n'a pas passé à l'intérieur de l'anneau en allant d'une extrémité à l'autre du galvanomètre. Il faut dans cette expérience faire usage de trois ou quatre éléments de Grove et se servir d'une roue dentée pour interrompre le courant. L'effet d'une seule interruption serait trop faible pour être observé. Cette expérience paraît incompatible avec la loi de Lenz et par conséquent avec la théorie de M. Neumann fondée sur cette loi. Toutefois, comme dans le cas des circuits fermés, les diverses théories de l'induction, proposées par MM. Neumann, Weber et Felici, conduisent aux mêmes formules, cette expérience ne peut être citée comme preuve décisive en faveur d'une théorie ou d'une autre. M. Felici l'a publiée seulement en raison de son élégance et de sa simplicité.

Mémoire sur l'action que les métaux exercent sur la chaleur rayonnante; par M. Knoblauch (1).

On sait que l'opacité des métaux par la lumière n'est pas absolue et que lorsque ces corps sont réduits en feuilles suffisamment minces, ils laissent passer une proportion sensible de lumière. La lumière transmise est en général colorée, de manière que les différences d'absorption des diverses couleurs du spectre sont déjà considérables sur une très-petite épaisseur. Ainsi tout le monde connaît la lumière verte transmise par les feuilles d'or très-minces, la lumière bleuâtre transmise par la couche mince d'argent qu'on peut déposer sur une lame de verre. M. Knoblauch s'est proposé de démontrer que l'action des métaux sur la chaleur rayonnante était la même que sur la lumière.

Il n'est pas difficile de reconnaître par les procédés ordinaires, et en employant la chaleur solaire concentrée au besoin par une lentille, que les métaux en couches suffisamment minces transmettent la chaleur rayonnante et que la proportion de chaleur transmise décroît très-rapidement à mesure qu'augmente l'épaisseur de la couche métallique. M. Knoblauch a eu à sa disposition trois lames de verre recouvertes par voie chimique de trois couches d'or dont les épaisseurs étaient sensiblement proportionnelles aux nombres 1, 2, 3. La chaleur transmise par la couche la plus mince produisant dans l'appareil thermo-électrique une déviation de 33°,6, la chaleur transmise par les deux autres a produit seulement des déviations de 4°,4 et de 1°,4. Quatre lames de verre recouvertes de couches d'argent inégalement épaisses ont donné les déviations 10, 8, 5 et 1 degré. Enfin deux couches minces de platine dans les mêmes conditions ont donné des déviations de 34°,7 et de 8°,5.

L'or et l'argent, en transmettant la chaleur rayonnante,

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CI, page 161, juin 1857.

absorbent très-inégalement les divers éléments qui la composent, et ce résultat est rendu manifeste par la différence d'action que les lames diathermanes exercent sur la chaleur solaire directe et sur la chaleur transmise par le métal. Cet effet est d'autant plus marqué, que l'épaisseur de la couche métallique est plus grande. Le platine, au contraire, ne paraît pas modifier sensiblement la composition et les propriétés de la chaleur transmise. Pour que les expériences soient concluantes, si l'on opère avec des feuilles métalliques appliquées sur des lames de verre, il ne faut pas comparer la chaleur transmise par le métal avec la chaleur solaire directe, mais avec la chaleur transmise par une portion de la lame de verre non recouverte de métal.

Si l'on prend une feuille de métal un peu épaisse, sillonnée de fentes ou percée de trous très-fins et très-nombreux, on peut observer une transmission sensible de la chaleur rayonnante, mais la chaleur transmise a, dans le cas de l'or et de l'argent, exactement les mêmes propriétés que la chaleur incidente. Ce n'est donc pas par un phénomène accidentel de ce genre qu'on doit expliquer les expériences précédentes; on doit les considérer comme démontrant que, sous une épaisseur suffisamment réduite, les métaux sont véritablement diathermanes. Il n'est pas difficile, en effet, de reconnaître que la chaleur rayonnée par le métal en vertu de son échauffement propre ne joue aucun rôle dans les phénomènes.

Les rayons transmis par les métaux ne diffèrent pas seulement des rayons incidents; ils diffèrent aussi considérablement des rayons réfléchis. On le reconnaît par les moyens ordinaires. Ainsi la chaleur transmise par l'or est plus apte à traverser un verre vert qu'un verre jaune ou rouge. L'inverse a lieu pour la chaleur réfléchie.

Dans une seconde partie de son travail, M. Knoblauch a étudié les propriétés de la chaleur diffusée par les métaux, et a reconnu qu'elles différaient généralement de celles de

la chaleur incidente. L'or et l'argent, qui modifient par transmission les propriétés de la chaleur rayonnante, les modifient aussi par diffusion. Le platine au contraire ne les modifie pas d'une manière sensible. Ainsi l'inégale diffusion des divers rayons calorifiques paraît être liée avec l'inégale absorption. Cette circonstance a engagé M. Knoblauch à étendre ses expériences à divers métaux qu'il n'est pas possible de réduire en feuilles assez minces pour laisser passer de la chaleur. Il a ainsi trouvé que le cuivre, le laiton, le mercure modifient par diffusion les propriétés de la chaleur solaire et par conséquent en diffusent inégalement les éléments divers; le fer, le zinc, l'étain, le plomb, l'alliage de plomb et d'étain, l'argentan ne modifient pas les propriétés de la chaleur qu'ils diffusent.

M. Knoblauch s'est d'ailleurs assuré que le miroir d'acier de son héliostat ne modifiait en rien la composition et les propriétés de la radiation solaire.

Il a également reconnu qu'on pouvait remplacer dans les expériences la chaleur solaire par la chaleur d'une lampe d'Argand ou de Locatelli. Seulement les résultats sont moins évidents à cause de la composition plus simple des rayonnements calorifiques de ces deux sources.

L'état de la surface réfléchissante est quelquefois sans influence; d'autres fois il a une influence assez marquée.

La proportion de chaleur réfléchie croît avec l'angle d'incidence; cet accroissement est d'autant plus sensible, que la surface métallique est mieux polie.

Sur les propriétés électriques de l'Aluminium; par M. Buff (1).

Les courants produits par l'immersion simultanée de l'aluminium et d'un autre métal dans un liquide ont été étudiés par M. Wheatstone, et il résulte des observations de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CII, page 265, juin 1857.

ce physicien que la direction de ces courants dépend au plus haut degré de la nature du liquide (1). M. Buff a reconnu l'exactitude des faits annoncés par M. Wheatstone, mais il a cru pouvoir les expliquer par une propriété analogue à celle de la passivité du fer.

On dit qu'un métal est *passif* lorsque, sous l'influence du liquide où il est plongé, il se recouvre d'une couche mince et peu soluble, qui le préserve contre une attaque ultérieure. Le fer plongé dans l'acide nitrique est, comme on sait, le type des métaux passifs. Dans le même acide, l'aluminium devient passif au moins autant que le fer. Ainsi le couple aluminium, acide sulfurique, acide nitrique et aluminium possède une force électromotrice plus grande que le couple fer, acide sulfurique, acide nitrique et fer; mais il ne donne pas un courant aussi constant, à cause d'un enduit de silicium qui ne tarde pas à se déposer sur l'aluminium plongé dans l'acide sulfurique.

Dans les alcalis l'aluminium n'est jamais passif. Le couple aluminium, potasse caustique, acide nitrique et aluminium a une force électromotrice au moins égale à celle d'un couple de Bunsen et très-supérieure à celle qu'on obtient en substituant du zinc à l'aluminium plongé dans la potasse.

Dans les deux couples précédents la direction du courant est telle, que l'aluminium plongé dans l'acide nitrique joue le rôle du métal négatif. Dans le couple aluminium, acide sulfurique, acide nitrique, aluminium, la direction du courant ne change pas lorsqu'on remplace l'aluminium qui plonge dans l'acide sulfurique par du zinc, de l'étain, du fer, du cuivre ou même de l'argent. Le platine seul amène un renversement du courant.

Plongé dans l'acide sulfurique ou dans l'eau ordinaire, l'aluminium est toujours positif par rapport au fer, au

(1) Voyez le *Philosophical Magasine*, 4e série, tome X, page 143.

cuivre, à l'argent et au platine, mais cette relation peut être profondément altérée par l'influence de la polarisation. Par exemple, si l'on introduit le couple aluminium, acide sulfurique et platine dans le circuit d'une pile voltaïque, de manière que l'aluminium soit le pôle positif, l'aluminium se polarise si fortement par l'oxygène qui le recouvre, que lorsqu'on fait communiquer les deux métaux du couple avec un galvanomètre, l'aluminium paraît pendant quelques instants négatif par rapport au platine. L'aluminium que M. Wheatstone a trouvé négatif par rapport au platine, dans l'acide nitrique, avait probablement éprouvé quelque modification de ce genre.

La polarisation de l'aluminium due au dépôt électro-chimique de l'oxygène disparaît assez promptement sous l'influence d'un courant inverse ou même par un simple lavage. Elle disparaît spontanément au bout de quelque temps. Mais en même temps le métal se recouvre d'une couche de silicium qui le rend fortement négatif et qui est en même temps très-peu conductrice. Il résulte de là qu'un couple de Bunsen dans lequel on remplace du zinc par l'aluminium ne donne, dans un circuit de faible résistance, qu'un courant très-peu intense, l'aluminium se recouvrant très-promptement d'une couche de silicium. Si le couple fait partie d'un circuit très-résistant, le courant qu'il développe est dans les premiers instants à peu près égal aux trois quarts de celui que développerait un couple de Bunsen ordinaire.

La manière dont l'aluminium se comporte lorsqu'il est employé comme électrode positive n'est pas sans analogie. On peut répéter les expériences précédentes avec le cuivre et avec le fer, mais les effets de la polarisation sont moins intenses et moins durables qu'avec l'aluminium.

Si l'on emploie l'aluminium comme pôle positif dans l'acide nitrique on lui communique une polarisation négative encore plus forte que dans l'acide sulfurique.

M. Buff s'est occupé de mesurer la résistance électrique de l'aluminium. Il a déterminé en même temps la résistance de quelques autres métaux. Les résultats de ses expériences sont consignés dans le tableau suivant :

NOMS DES MÉTAUX.	DENSITÉ.	RÉSISTANCE.
Argent au maximum de conductibilité......	10,420	100,00
Argent pur, mou, mais élastique...........	10,489	104,16
Cuivre chimiquement pur, très-mou........	8,922	106,16
Cuivre ferrugineux, très-mou...............	8,729	133,34
Cuivre ferrugineux, trempé, élastique......	8,729	135,94
Aluminium presque pur extrait de la cryolithe, mou et ductile....................	2,670	199,63
Aluminium du commerce, cassant.........	2,664	210,92
Fer mou, peu élastique....................	7,740	676,71

Jours du mois.	Temps vrai.			Temps vrai.			Temps vrai.			Temps vrai.			Temps vrai.			Temps vrai.			[illegible]		État du ciel à midi.	Vents à midi.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Hygromètre.	Maxima.	Minima.		
1	757,2	20,8	62	756,1	25,1	55	755,5	23,1	50	755,0	21,1	58	755,1	17,1	81	755,2	15,9	83	25,1	14,3	Nuageux	O. faible.
2	752,8	17,4	67	750,6	22,3	51	749,7	17,3	79	749,6	16,2	71	750,3	13,1	79	750,3	12,0	84	22,7	13,7	Couvert	O fort
3	751,0	16,9	57	750,6	18,2	51	750,0	19,2	42	748,4	17,5	53	749,9	16,1	67	749,9	14,7	80	20,1	9,1	Couv.; qq. rares éclairc.	S.S.E.as. fo
4	[1]750,0	18,5	53	749,8	21,6	41	749,4	22,3	32	749,2	20,2	42	750,2	15,8	72	751,1	15,8	74	22,8	13,1	Nuageux	S. ass. fort
5	753,2	17,9	56	753,9	20,3	42	753,8	22,0	41	753,8	19,3	46	754,6	16,1	63	754,9	15,7	66	22,2	13,2	Couvert	S.S.O fort.
6	755,4	18,7	54	755,3	21,6	49	754,8	22,3	44	754,6	19,3	51	755,6	16,0	67	755,8	14,3	71	22,6	14,5	Très-nuageux	O. faible.
7	755,9	20,3	59	755,6	23,1	45	754,5	23,7	41	754,1	21,9	49	753,8	20,0	57	754,0	18,7	66	23,7	12,3	Très-nuageux; cumulus	O.S O. fort
8	750,3	20,5	65	748,5	22,5	53	748,0	18,8	70	748,2	19,9	66	[2]750,0	17,5	69	750,5	16,2	70	24,4	17,5	Couvert; nimbus; pluie	S O. fort.
9	750,7	19,3	56	749,7	22,5	48	748,4	24,2	33	749,5	19,7	51	751,3	16,6	58	752,2	14,5	67	24,6	13,5	Beau; cirrus; cumulus.	S.S.E. fort
10	751,9	17,7	61	751,9	19,1	55	749,1	17,6	62	748,1	14,3	76	748,1	14,3	76	748,0	14,2	76	19,9	12,6	Couvert; pluie	O. faible.
11	749,5	15,9	65	749,8	18,7	48	749,9	19,8	47	750,4	17,3	53	750,8	14,1	70	750,8	14,7	71	19,9	13,7	Nuageux	O.S.O. faib
12	752,1	16,5	63	752,0	19,8	49	750,9	19,1	52	752,4	16,7	62	753,1	15,1	67	753,7	14,3	72	21,1	14,1	Nuageux	S. assez fo.
13	755,6	17,8	56	756,3	19,7	52	757,0	20,6	49	757,7	18,9	56	758,6	15,8	69	759,1	13,8	74	20,8	13,8	Nuageux	S.O ass. fo.
14	759,9	15,7	68	760,2	21,5	45	760,3	20,3	49	760,4	19,1	61	761,4	16,2	64	762,0	14,6	75	21,7	12,6	Couvert	N.O faible.
15	763,2	18,8	64	763,2	21,9	52	762,9	23,5	40	762,8	21,2	46	763,8	18,3	61	763,5	15,8	70	23,8	12,1	Beau; cirrus; cumulus	S.S E tr.-fa
16	764,4	20,2	60	764,0	22,3	40	763,1	23,3	32	[2]763,5	21,1	43	764,0	17,7	50	764,1	14,6	70	23,3	13,1	Beau	E.S E.as. fo
17	764,5	19,6	56	763,3	22,7	51	763,3	24,1	47	763,2	22,1	51	763,6	18,7	63	764,1	16,1	73	24,2	11,4	Beau; vapeurs	S.E. faible.
18	762,7	19,7	58	761,7	24,4	42	760,5	25,1	31	760,6	22,8	41	761,5	18,3	61	762,6	15,0	72	25,5	12,6	Beau	S.O. faible.
19	764,1	16,3	49	763,8	18,1	43	762,9	19,3	40	762,9	18,7	42	763,9	15,5	58	764,0	13,3	64	19,7	12,2	Nuageux	S. E. as. fo.
20	764,0	15,1	60	763,5	19,2	40	763,0	19,7	19	762,9	16,3	23	763,2	13,7	35	763,1	11,5	39	19,9	10,8	Beau	E. fort.
21	762,6	14,5	37	764,9	17,3	30	761,0	19,0	30	760,7	16,9	37	760,9	14,8	48	761,0	12,5	57	»	8,6	Beau	N.E. fort.
22	760,5	13,7	66	760,2	17,6	53	758,9	19,3	43	759,2	16,3	50	759,4	13,8	54	759,4	12,1	60	19,4	10,1	Nuageux	E. ass. fort
23	758,4	14,1	60	757,2	18,5	51	756,8	20,7	42	756,5	19,1	45	756,2	16,9	52	755,7	15,5	62	20,8	10,9	Beau	E. faible
24	756,2	15,3	78	756,1	18,2	71	755,0	20,5	67	754,9	20,1	69	754,9	16,4	75	754,8	15,1	77	20,8	11,7	Couvert	E.S.E as. fo
25	753,9	16,5	76	753,4	18,1	75	752,7	20,2	65	752,9	18,2	69	752,8	16,7	71	753,0	15,2	75	20,6	14,1	Couvert; brouillard.	E. faible.
26	755,3	14,5	78	755,5	16,1	70	755,6	19,1	63	756,5	18,3	66	757,2	16,6	72	757,5	16,2	74	19,1	14,1	Couv.; temps brumeux.	O faible.
27	758,1	17,6	70	757,5	20,6	51	756,5	21,1	53	756,1	18,0	64	756,0	15,9	74	756,1	15,9	74	21,1	14,4	Couvert; qq. éclaircies.	O.S.O. fai.
28	757,2	14,5	78	753,0	15,1	78	752,9	15,6	88	754,3	15,1	88	755,8	14,3	89	757,0	12,8	91	15,8	14,5	Couvert	N.O. faible.
29	760,5	12,5	86	760,4	17,0	71	759,9	17,7	65	760,2	15,9	69	760,2	12,8	74	759,7	11,3	88	17,7	11,3	Couvert; brouillard	N. E faible
30	758,1	15,0	74	757,6	18,7	74	756,7	19,2	66	756,1	16,1	81	756,9	14,1	88	756,9	12,6	90	19,5	9,2	Couvert	E.S E. faib.

[1] Observation faite à 9 h. 30 m. [2] Observation faite à 6 h. 15 m. [3] Observation faite à 9 h. 15 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 75mm,80; terrasse, 71mm,65.

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LI. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

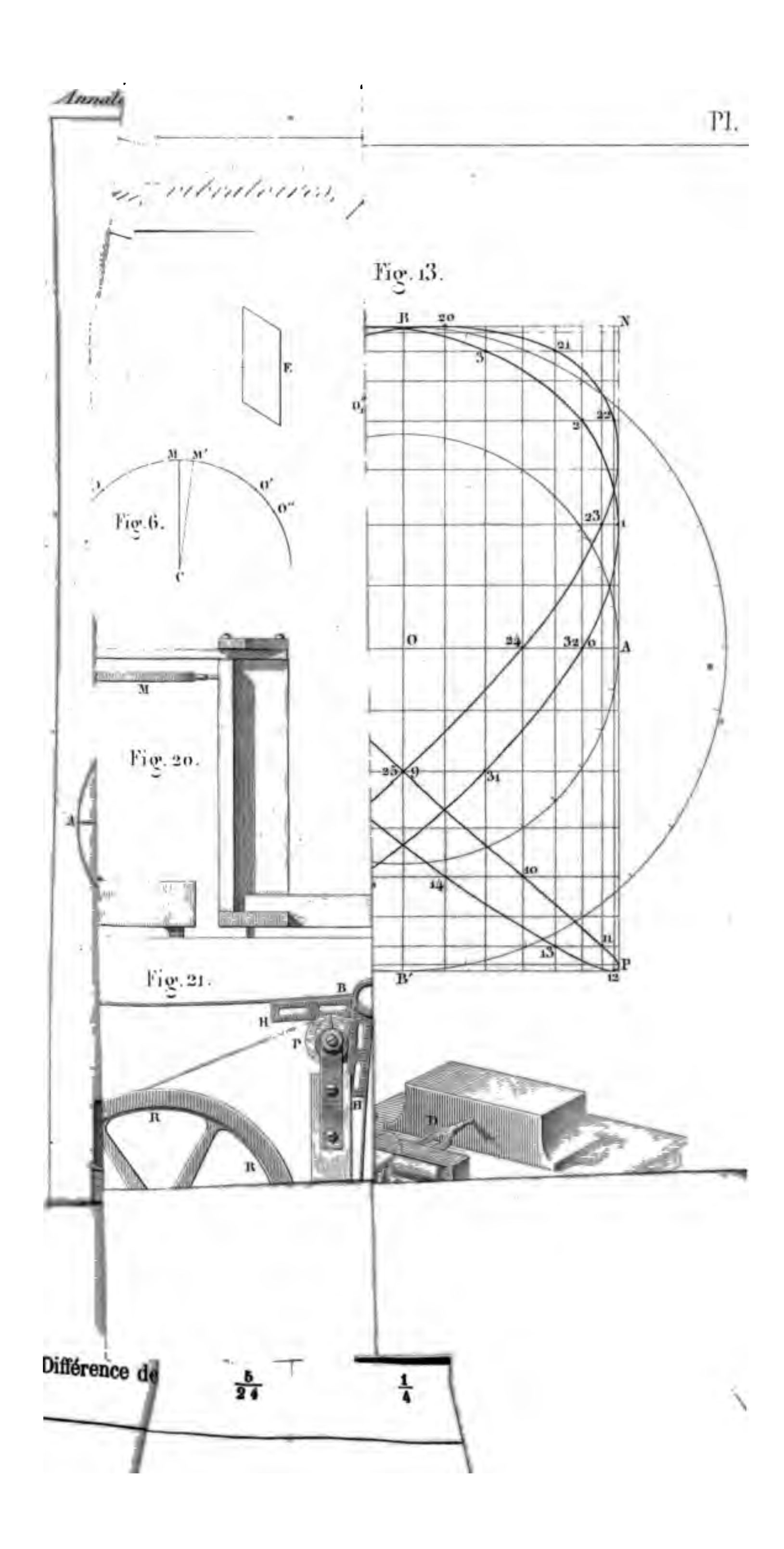
Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE ET UNIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



Annal
Pl.
Fig. 13.
Fig. 6.
Fig. 20.
Fig. 21.
Différence de
5/24
1/4



